



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**

**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Dovilė Liudvinavičiūtė**

**SILPNŲ BAZINIŲ SAVYBIŲ KRAKMOLO DARINIŲ  
GAVIMAS IR SORBCINIŲ SAVYBIŲ ĮVERTINIMAS**

Baigiamasis magistro darbas

**Vadovas**

Doc. dr. Rima Klimavičiūtė

**KAUNAS, 2016**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**SILPNŲ BAZINIŲ SAVYBIŲ KRAKMOLO DARINIŲ  
GAVIMAS IR SORBCINIŲ SAVYBIŲ ĮVERTINIMAS**

Baigiamasis magistro darbas  
Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

**Vadovas**

(parašas) Doc. dr. Rima Klimavičiūtė  
(data)

**Recenzentas**

(parašas) Doc. dr. Ramunė Rutkaitė  
(data)

**Darbą atliko**

(parašas) Dovilė Liudvinavičiūtė  
(data)

**KAUNAS, 2016**



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Dovilė Liudvinavičiūtė

Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

„Silpnų bazinių savybių krakmolo darinių gavimas ir sorbcinių savybių  
įvertinimas“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

2016 m. \_\_\_\_\_ mėn. \_\_ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Dovilės Liudvinavičiūtės**, baigiamasis darbas tema „Silpnų bazinių savybių krakmolo darinių gavimas ir sorbcinių savybių įvertinimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjusi.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

---

*Studento vardas ir pavardė*

---

*Parašas*

# TURINYS

ĮVADAS .....	8
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	9
1.1. Krakmolo modifikavimas .....	9
1.1.1. Krakmolo katjonizavimas .....	10
1.2. Polifenoliniai junginiai .....	12
1.2.1. Polifenolinių junginių klasifikacija ir apibūdinimas .....	12
1.2.2. Anijoninę grupę turintys polifenoliniai junginiai.....	14
1.3. Katijoniniai krakmolo dariniai kaip adsorbentai .....	17
1.4. Magistrinio darbo temos pagrindimas .....	19
2. METODINĖ DALIS .....	21
2.1. Tyrimams naudotos medžiagos .....	21
2.2. Eksperimentų metodikos .....	22
2.2.1. Tretinių aminogrupių turinčių tinklinių krakmolo darinių gavimas .....	22
2.2.2. Drėgmės kiekio nustatymas .....	22
2.2.3. Azoto kiekio nustatymas .....	23
2.2.4. Metilo oranžinio dažiklio ir chlorogeno rūgšties adsorbcija tinklinio katijoninio krakmolo dariniais, turinčiais tretinių aminogrupių.....	23
2.2.5. Metilo oranžinio dažiklio bei chlorogeno rūgšties koncentracijos nustatymas ..	23
2.2.6. Chlorogeno rūgšties adsorbcija iš skirtingos pH vertės tirpalų.....	24
2.2.7. Pusiausvyroji chlorogeno rūgšties adsorbcija tinklinio katijoninio krakmolo dariniais, turinčiais tretinių aminogrupių .....	24
2.2.8. Adsorbuotos chlorogeno rūgšties atpalaidavimas į tirpalus.....	24
2.2.9. Adsorbuotos chlorogeno rūgšties atpalaidavimas per membraną į 0,1 M HCl tirpalą .....	24
2.2.10. Vandens sulaikymo tyrimai.....	25
2.2.11. Antioksidacinių savybių įvertinimas.....	25
2.2.12. FT – IR spektroskopija.....	25
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	26
3.1. Krakmolo ar tinklinio krakmolo modifikavimas biogeniniais aminais ir amoniaku .....	26
3.2. Tinklinio krakmolo darinių, gautų modifikuojant NH <sub>4</sub> OH ir EPCH mišiniu, sorbcinių savybių įvertinimas.....	30
3.3. Chlorogeno rūgšties adsorbcijos TAK ir TATK tyrimas .....	32
3.3.1. Temperatūros įtaka pusiausvyrajai CLR adsorbcijai TATK <sub>1,49</sub> .....	36
3.3.2. TATK <sub>1,49</sub> adsorbuotos chlorogeno rūgšties atpalaidavimo į įvairias terpes įvertinimas .....	38
3.4. Antioksidacinių TATK <sub>1,49</sub> /CLR savybių įvertinimas .....	41
4. IŠVADOS .....	43
LITERATŪROS SĄRAŠAS .....	44

Liudvinavičiūtė, Dovilė. Silpnų baziųjų savybių krakmolo darinių gavimas ir sorbcinių savybių įvertinimas. Chemijos magistro baigiamasis darbas / vadovas doc. dr. Rima Klimavičiūtė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, chemija.

Reikšminiai žodžiai: tinklinis katijoninis krakmolai, fenolinės rūgštys, adsorbcija.

Kaunas, 2016, 48 p.

## SANTRAUKA

Tretinių aminogrupių turintys tinklinio krakmolo dariniai (TKKA) gauti modifikuojant gamtinį arba tinklinį krakmolą epichlorhidrino ir biogeninių aminių – kadaverino ar histamino – arba amonio hidroksido mišiniu šarminėje terpėje. Daugiau prijungto azoto turinys krakmolo dariniai gauti modifikuojant  $\text{NH}_4\text{OH}$  ir EPCH mišiniu. Chlorogeno rūgšties (CLR) adsorbcija skirtingą prijungto azoto kiekį turinčiais TKKA ištirta pusiausvyrosios adsorbcijos sąlygomis. Gautoms adsorbcijos izotermėms aprašyti pritaikyti dviejų kintamųjų Lengmiuro, Dubinino-Radushkevichiaus ir Freundlichio adsorbcijos modeliai. Nustatyta, kad adsorbcija vyksta, dėl elektrostatinės sąveikos tarp rūgštinėje terpėje jonizuotų modifikuoto krakmolo tretinių amino grupių ir CLR karboksigrupių, sąlygos adsorbcijai vykti yra palankios. Apskaičiuoti termodinaminiai rodikliai. TATK adsorbuota CLR gali būti atpalaiduota į 0,1 M HCl ar fosfatinio buferio, kurio  $\text{pH}=6,8$ , tirpalą. Įmobilizuota TATK CLR pasižymi didesniu ir prailgintu antioksidaciniu efektyvumu, palyginus su tos pačios koncentracijos CLR tirpalu.

Liudvinavičiūtė, Dovilė. Obtaining of Starch Derivatives With Weakly Basic Groups and Evaluation of Their Sorption Properties. Master's thesis in Chemistry / supervisor assoc. prof. Rima Klimavičiūtė. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area in: Physical Sciences, Chemistry.

Key words: cationic cross-linked starch, phenolic acids, adsorption

Kaunas, 2016, 48 p.

## SUMMARY

Cross-linked starch derivatives having tertiary amino groups (TKKA) were obtained by modifying native or cross-linked starch with mixture of epichlorohydrin (EPCH) and biogenic amines (cadaverine or histamine) or ammonia in alkaline medium. Starch derivatives with a higher amount of attached nitrogen were obtained in reaction mixture consisting of  $\text{NH}_4\text{OH}$  and EPCH. The equilibrium adsorption of chlorogenic acid (CLR) on TKKA with different amount of introduced nitrogen has been investigated. The Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich adsorption models have been used to describe the obtained adsorption isotherms. It was found that adsorption takes place due to the electrostatic interactions between the ionized tertiary amino groups of modified starch and the CLR carboxyl groups. The conditions for adsorption to proceed are favorable. Thermodynamic parameters have been calculated. CLR adsorbed onto TATK can be released into solution of 0.1 M HCl or phosphate buffer (pH=6.8). CLR immobilized onto TATK showed the higher and prolonged antioxidant effectiveness in comparison with CLR in solution.

## SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

- CLR– chlorogeno rūgštis
- EPCH – epichlorhidrinas
- GPL – gliukopiranozės likutis
- HIS – histaminas
- HISTK - tinklinis katijoninis krakmolas, gautas modifikuojant tinklinį krakmolą histaminu ir epichlorhidrinu
- KAD – kadaverinas
- KADK – tinklinis katijoninis krakmolas, gautas modifikuojant krakmolą kadaverinu ir epichlorhidrinu
- MO – metilo oranžinis dažiklis
- PL – pakeitimo laipsnis
- TAK – tinklinis katijoninis krakmolas, gautas krakmolą modifikuojant amoniaku ir epichlorhidrinu
- TATK – tinklinis katijoninis krakmolas, gautas modifikuojant tinklinį krakmolą amoniaku ir epichlorhidrinu
- TK – tinklinis krakmolas
- TKK – tinklinis katijoninis krakmolas
- TKKA – tretinių aminogrupių turintis tinklinis krakmolas
- $\Delta G^\circ$  – laisvoji Gibso energija, kJ/mol
- $\Delta H^\circ$  – entalpija, kJ/mol
- $\Delta S^\circ$  – entropija, J/mol·K
- $E_{DR}$  – Dublino-Radushkevicho adsorbcijos energija, kJ/mol
- $K_C$  – termodinaminė pasiskirstymo konstanta
- $K_L$  – Lengmiuro pusiausvyros konstanta, l/g arba l/mmol
- $n_F$  – Freudlichio konstanta
- $q_e$  – adsorbato kiekis adsorbente, g/g arba mmol/g
- $Q_L$  – Lengmiuro sorbcinė geba, g/g arba mmol/g
- $R^2$  – pasikliovimo koeficientas
- $T$  – temperatūra, K;
- $R$  – universalioji dujų konstanta, J/mol·K.
- $k_I$  – pseudo-pirmojo laipsnio greičio konstanta, 1/min;
- $k_{II}$  – pseudo-antrojo laipsnio greičio konstanta, g/g·min.

## IVADAS

**Darbo aktualumas.** Polifenolinės rūgštys yra biologiškai aktyvios medžiagos, kurios pasižymi antioksidacinėmis, laisvuosius radikalus surišančiomis, chelatinėmis, priešuždegiminėmis, antimikrobinėmis savybėmis. Tačiau šie junginiai yra nestabilūs, todėl greitai praranda naudingas savybes. Biologiškai aktyvioms savybėms išsaugoti polifenolinės rūgštys galėtų būti imobilizuotos priešingo krūvio ženklo grupių turinčiais modifikuotais krakmolo dariniais. KTU Polimerų chemijos ir technologijos katedroje atlikti tyrimai parodė, kad ketvirtinio amonio grupių turintys tinkiniai katijoniniai krakmolo dariniai gali adsorbuoti iš tirpalų polifenolines rūgštis. Tačiau ketvirtinių amonio grupių turintys junginiai turi ribotą panaudojimą maisto ar farmacijos pramonėje. Kur kas platesnį pritaikymą turėtų tretinių aminogrupių turintys krakmolo dariniai.

Tretinių aminogrupių turintys tinkliniai krakmolo dariniai gali būti gauti modifikuojant krakmolą arba tinklinį krakmolą biogeniniais aminais ar amoniaku šarminėje terpėje kaip tinklinimo agentą naudojant epichlorhidriną. Literatūroje yra aprašytos tokių krakmolo darinių gavimo galimybės, tačiau nėra duomenų apie jų panaudojimą fenolinių rūgščių imobilizavimui.

**Darbo tikslas** – gauti tretinių aminogrupių turinčius modifikuoto krakmolo darinius ir iširti jų sorbcines savybes.

Tiksliui pasiekti buvo iškelti tokie uždaviniai:

1. Tretinių aminogrupių prie krakmolo prijungimui panaudoti tinklinimo epichlorhidrinu reakciją, dalyvaujant amonio hidroksidui arba biogeniniams aminams (histaminui ir kadaverinui).
2. Rasti sąlygas, kuriomis prie krakmolo prijungiama daugiausia tretinių aminogrupių, ir įvertinti gautų darinių sorbcines savybes.
3. Iširti chlorogeno rūgšties adsorbciją optimalios sudėties tretinių aminogrupių turinčiu tinklinio krakmolo dariniu pusiausvyros sąlygomis.
4. Iširti katijoniniu krakmolu adsorbuotos chlorogeno rūgšties atpalaidavimą į įvairias terpes.

**Mokslinis naujumas.** Iširtos galimybės bioaktyvių fenolinių rūgščių imobilizavimui panaudoti tretinių aminogrupių turinčius tinklinio krakmolo darinius (TKKA), gautus modifikuojant gamtinį arba tinklinį krakmolą amonio hidroksido ir epichlorhidrino mišiniu šarminėje terpėje.

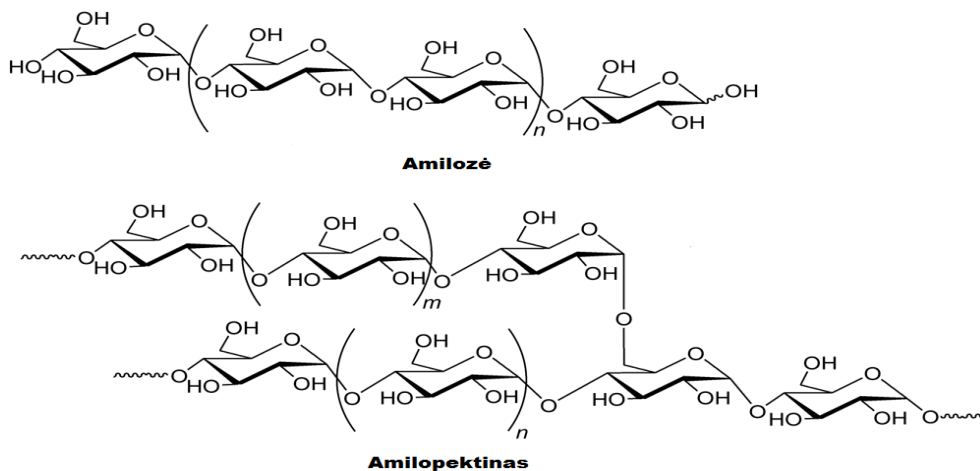
**Praktinė vertė.** Įrodyta, kad chlorogeno rūgštis gali būti imobilizuota tretinių aminogrupių turinčiuose tinklinio krakmolo dariniuose, iš kurių gali būti atpalaiduota į skirtingas terpes, ir pasižymėti prailgintu antioksidaciniu efektyvumu.



# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Krakmolo modifikavimas

Kraskmolas – tai natūralus, gamtoje paplitęs angliavandenis  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , kuris aptinkamas augalų sėklose, vaisiuose, gumbiavaisiuose, šaknyse, stiebų šerdyse. Krakmolas pagrinde išgaunamas iš bulvių, kukurūzų, ryžių, kviečių. Jo sudėtis bei išvaizda priklauso nuo išgaunamo augalo. Grynas kraskmolas – tai balti, birūs, beskoniai, bekvapiai milteliai, sudaryti iš mažų grūdelių, netirpūs šaltame vandenyje ar kituose organiniuose tirpikliuose, gali iš dalies arba visiškai ištirpti šarmuose ir kai kurių druskų tirpaluose (pvz.,  $CaCl_2$ ) [1]. Gamtinį kraskmolą sudaro dviejų homopolisacharidų mišinys – amilozė ir amilopektinas (žr. 1.1 pav.) Amilozė – tai linijinis polimeras, kuriame elementarios piranozės grandys sujungtos  $\alpha$ -1,4-glikozidiniais ryšiais. Didžioji amilozės makromolekulės dalis yra susisukusi į spiralę, dėl gliukozės molekulės erdvinio išsidėstymo. Amilopektinas – tai šakotas polimeras, kuriame  $\alpha$ -D-gliukopiranozės vienetai sujungti  $\alpha$ -1,4-glikozidiniais ryšiais, o išsišakojimo vietos yra sujungtos  $\alpha$ -1,6-glikozidiniais ryšiais. Amilozės kraskmole, priklausomai nuo augalo rūšies, gali būti iki 25%, o amilopektino – iki 95%.



1.1 pav. Amilozės ir amilopektino struktūrinės formulės

Kraskmolas paprastai yra modifikuojamas tikslu sumažinti gamtinio kraskmolo trūkumus, pagerinti teigiamas savybes ir padidinti pritaikomumą pramonėje. Krakmolo modifikavimas gali būti atliktas 4 pagrindiniais būdais:

- cheminiu;
- fizikiniu;
- fermentiniu;
- genetiniu.

Chemiškai modifikuojant krakmolą paprastai vykdoma hidroksigrupių, esančių piranozės fragmentuose, esterinimo, eterinimo, oksidacijos, hidrolizės, polimerinių grandinių tinklinimo reakcijos. Monofunkciniai reagentai, turintys nejoninių, katijoninių, anijoninių, hidrofobinių, grupių, stipriai pakeičia gamtinio krakmolo savybes. Difunkciniai reagentai, galintys reaguoti daugiau nei su viena hidroksigrupe, sudaro tinklinius polimerus [2]. Tinklinant krakmolą susidaro tridimensinis tinklas, dėl to polimeras tampa vandenyje netirpus, bet jame ar kituose organiniuose tirpikliuose brinkus. Kai tinklinimo laipsnis didelis, medžiaga praktiškai yra amorfinė [3]. Dažniausiai naudojami tinklinimo agentai yra natrio trimetafosfatas, fosforilchloridas, epichlorohidrinas. Cheminis krakmolo modifikavimas gali būti atliekamas sausuoju, pusiau sausuoju būdais arba suspensijoje.

### **1.1.1. Krakmolo katijonizavimas**

Gamtinį krakmolą sudėtinga pritaikyti pramonėje, todėl polimeras yra modifikuojamas. Teigiamam krūviui suteikti krakmolą yra katijonizuojamas. Katijoninėms grupėms prijungti dažniausiai naudojami reagentai, turintys amino-, imino-, amonio, fosfono-, sulfogrupes. Krakmolo katijonizavimui galima naudoti reagentus net tik su viena, bet ir keliomis katijoninėmis grupėmis, pavyzdžiui, 1,3-bis(dimetilamino)-2-chloropropaną. Taip pat galima krakmolo ir kito polimero, turinčio katijoninių grupių, kopolimerizacija. Labiausiai paplitę yra katijoniniai krakmolo dariniai, turintys tretinių amino- ir ketvirtinių amonio grupių.

#### **1.1.1.1. Pirminių, antrinių, tretinių aminogrupių prijungimas**

Pirminių, antrinių, tretinių aminogrupių turintys krakmolo dariniai gali absorbuoti sunkiuosius metalus, anijoninius dažus, būti naudojami kaip flokulantai. Krakmolo darinių, su tretinėmis amino grupėmis, protonizavimas rūgščioje terpėje suteikia junginiui teigiamą krūvį, kuris didėjant terpės pH vertei, išnyksta. Alkilinių fragmentų pobūdis junginiuose įtakoja tretinių aminogrupių  $pK_a$  [2].

Katijoninio krakmolo dariniai, turintys pirminių, antrinių, tretinių aminogrupių buvo gauti ir iširtos jų flokuliacinės savybės [4]. Pirminių aminogrupių turintys katijoninio krakmolo dariniai (aminopropilkrakmolai bei poliizopropilamino-krakmolo skiepytas kopolimeras) gauti vykdant, atitinkamai, karbamoiletilkrakmolo ir poliakrilamido-krakmolo skiepytojo kopolimero amidinių grupių redukciją iki aminogrupių, naudojant natrio borohidridą. 2-hidroksipropilmetilamino ir 2-hidroksipropil-*N,N*-dietilamino krakmolo dariniai, turintys antrinių ir tretinių aminogrupių, gauti reaguojant krakmolui su *N*-metil-3-chloro-2-hidroksipropilaminu ar *N,N*-dietil-3-chloro-2-hidroksipropilaminu šarminėje terpėje. Pirminės amino grupės galima prijungti prie krakmolo

sausuoju būdu [5]. Krakmolas sumaišomas su natrio hidroksido milteliais bei 3-chloro-2-hidroksipropilaminu.

Buvo gauti katijoninio krakmolo dariniai, turintys amidinių grupių [6]. Skiepytas poliakrilamido-krakmolo kopolimeras gautas sumaišant krakmolą su vandeniniu akrilamido tirpalu azoto atmosferoje, kaip iniciatorių naudojant amonio persulfatą. Karbamoiletilkrakmolas buvo gautas krakmolą sumaišius su akrilamidu, ištirpintu vandens ir izopropanolio mišinyje šarminėje terpėje.

Pastaraisiais metais gautas tinklinis katijoninis krakmolo darinys, turintis hidroksi-, ketvirtinių amonio ir tretinių aminogrupių [7]. Krakmolas buvo tinklinamas 1,4-butandioldiglicidileteriu, reakcijos mišinyje esant amoniako ir 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chlorido.

Ieškant naujų būdų tinkliniams katijoniniams krakmolo dariniams gauti aminogrupė buvo prijungiama naudojant biogeninius reagentus, tokius kaip tiraminas, putrescinas, kadaverinas, histaminas [8]. Pastarieji gali būti išskirti iš atliekų, naudojamų mėsos apdorojimo pramonėje. Reakcija buvo atliekama 2 etapais. Pirmojo etapo metu krakmolas tinklinamas epichlorohidrinu 110 °C temperatūroje rūgščioje terpėje. Antrojo etapo metu biogeninis aminas prijungiamas prie tinklinio krakmolo šarminėje terpėje.

Tinklinis katijoninis krakmolas, turintis silpnų bazinių grupių, gautas krakmolą modifikuojant epichlorhidrino, amoniako ir natrio hidroksido mišiniu, reakciją vykdant 24 h [9]. Ši reakcija yra plačiai naudojama ir tiriama. Tyrėjai [10] vietoje gamtinio krakmolo naudoję krakmolu praturtintus miltus (pramonines atliekas), reakcijos metu gavo adsorbentus, pasižyminčius geromis sorbcinėmis savybėmis ir tinkamus sujungti rūgštiniais dažikliams.

Tikslu kurti mažiau teršiančius gamtą katijoninius krakmolo junginius buvo susintetintas metilendimetilamoniokrakmolo hidrochloridas, turintis tretinių aminogrupių [11]. Pradžioje paruošiamas hidroksimetildimetilamino hidrochloridas iš formaldehido ir dimetilamino rūgščioje terpėje 5–10 °C temperatūroje. Po to, sausuoju metodu, sumaišius krakmolą ir hidroksimetildimetilamino hidrochloridą, aukštoje temperatūroje gaunamas metilendimetilamoniokrakmolo hidrochloridas.

#### **1.1.1.2. Ketvirtinių amonio grupių prijungimas**

Katijoninio krakmolo dariniai buvo gauti reaguojant krakmolui su N-(3-chlor-2-hidroksipropil)trimetilamonio chloridu [12]. Į krakmolo suspensiją pridedama N-(3-chlor-2-hidroksipropil)trimetilamonio chlorido bei natrio šarmo ir reakcija vykdoma 18 val.

Naudojant gliciloktildimetilamonio chloridą, glicildodecildimetilamonio chloridą, glicidiltetradecildimetilamonio chloridą, buvo gauti katijoniniai krakmolo dariniai, turintys

ketvirtinių amonio grupių [13]. Krakmolą buvo modifikuojamas tirpikliuose arba naudojant mikrobangas. Naudojant mikrobangas vandeninis natrio šarmo tirpalas buvo sumaišomas su krakmolu bei katijonizuojančiu agentu ir patalpinamas į mikrobangų krosnį. Reakcija trunka 2 minutes. Modifikuojant įprastu būdu reakcija užtrunka 8 val. Ištyrus savybes nustatyta, kad katijoniniai krakmolo dariniai, gauti mikrobangų aplinkoje, pasižymi geresnėmis flokuliacinėmis savybėmis nei gauti tradiciniu būdu.

I. Šimkovicus [14] pasiūlė paprastą metodą tinklinio katijonio krakmolo dariniams gauti, sumaišydamas krakmolą, natrio hidroksidą, epichlorohidriną ir cholino chloridą ir išlaikydamas reakcijos mišinį kambario temperatūroje 24 val. Jeigu į reakcijos mišinį papildomai įdedamas  $\text{NH}_4\text{OH}$ , gaunamas modifikuotas krakmolą, turintis tiek tretinių amino-, tiek ketvirtinių amonio grupių.

Krakmolo esteriai yra labiau bioskaidūs nei eteriai, nes esterinių jungčių hidrolizė vyksta lengviau. Krakmolo betainatas gautas esterifikuojant krakmolą betaino chloranhidridu piridine, naudojant 1,4-dioksaną kaip nukleofilinį katalizatorių, 110 °C temperatūroje 4 val. [15].

Autoriai [5] ketvirtinių amonio grupių turinčius krakmolo darinius gavo modifikuodami glicidiltrimetilamonio acetatą šarminėje terpėje. Reakcija vyko sausuoju būdu, tikslu išvengti šalutinių reakcijų, vykstančių vandenyje.

Darbe [16] ištirta krakmolo reakcija su glicidiltrimetilamonio chloridu (GTAC). Autoriai gavo, kad sumažinti šalutinėms GTAC reakcijoms labai svarbu yra vandens kiekis reakcijos mišinyje. Esant optimaliai reakcijos mišinio sudėčiai, reakcijos išeiga gali siekti 93 %.

## **1.2. Polifenoliniai junginiai**

### **1.2.1. Polifenolinių junginių klasifikacija ir apibūdinimas**

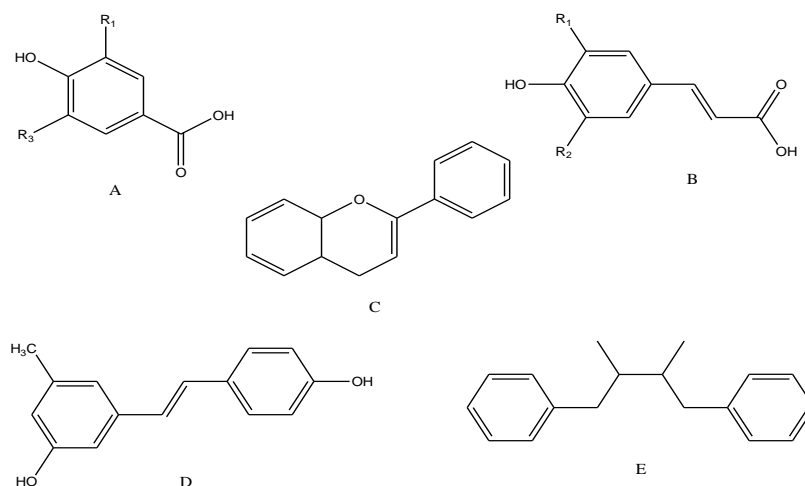
Polifenoliai – tai viena labiausiai paplitusių junginių klasių, aptinkamų augalų karalystėje. Šie junginiai augaluose sintetami kaip antriniai metabolitai. Nustatyta, kad daugiau nei 8000 polifenolinių junginių buvo išskirti iš augalų [17]. Pastaraisiais dešimtmečiais polifenoliai sulaukia nemažai dėmesio dėl savo antioksidacinių, laisvuosius radikalus, metalus surišančių savybių *in vitro* ir galimo panaudojimo žmonių gydymui. Tačiau polifenolinių junginių poklasiai labai skiriasi savo stabilumu, biologiniu prieinamumu, fiziologiniu veikimu [18]. Šios klasės fitochemikalai pasižymi antioksidacinėmis, priešuždegiminėmis savybėmis, įtakoja ląstelėje vykstančius apoptozės (programuotos ląstelių žūties) procesus, stabdo mikroorganizmų, virusų veiklą. [19]. Polifenoliai gali veikti kaip antioksidatoriai keliais skirtingais mechanizmais. Fenolių hidroksigrupės yra geri vandenilių donorai: vandenilį atiduodantys antioksidantai gali reaguoti su reaktingu deguonimi ar azotu [20] nutraukimo reakcijose, kurių metu nutraukiamas naujų radikalų

susidarymo ciklas. Po sąveikos su pradine reaktyvia grupe, susiformuoja radikalinė antioksidanto forma, kuri yra chemiškai stabilesnė nei pradinis radikalas. Fenolinio junginio hidroksigrupės sąveika su benzeno žiedo  $\pi$ -elektronais suteikia molekulems specifines savybes, pagrindinė iš jų yra gebėjimas generuoti laisvuosius radikalus, kurie yra stabilizuoti dėl delokalizacijos. Fenolinės struktūros junginiai gali sąveikauti su baltymais, dėl hidrofobinių benzeno žiedų ir vandenilinių ryšių. Tai suteikia šiems junginiams antioksidacines savybes, nes inhibuoja tam tikrus fermentus, susijusius su laisvųjų radikalų formavimusi [21]. Fenolių antioksidacinė galia taip pat susijusi su jų gebėjimu sudaryti chelatus su laisvųjų radikalų gamyboje dalyvaujančiais jonais [22].

Polifenoliniai junginiai dažniausiai turi aromatinį žiedą, kuris per hidroksigrupę yra sujungtas su sacharidais, aminais, lipidais, organinėmis rūgštimis ar kitais fenoliais. Polifenoliai gali būti suskirstyti pagal fenolinių žiedų skaičių bei juos jungiančius struktūrinius elementus į 4 grupes (žr. 1.2 pav.):

- fenolinės rūgštys;
- flavonoidai;
- stilbenai;
- lignanai.

Fenolinės rūgštys, pagal struktūrą, priskiriamos paprastiesiems fenoliams ir skirstomos į hidroksigrupę turinčius benzenkarboksirūgštis (pagrindinė grandinė C6-C1) bei cinamono (C6-C3) rūgščių darinius. Šie junginiai aptinkami visuose augaluose ir apima trečdalį visų polifenolių. Dažniausiai pasitaikantys atstovai yra kavos, galo, ferulo, p-kumaro rūgštys.



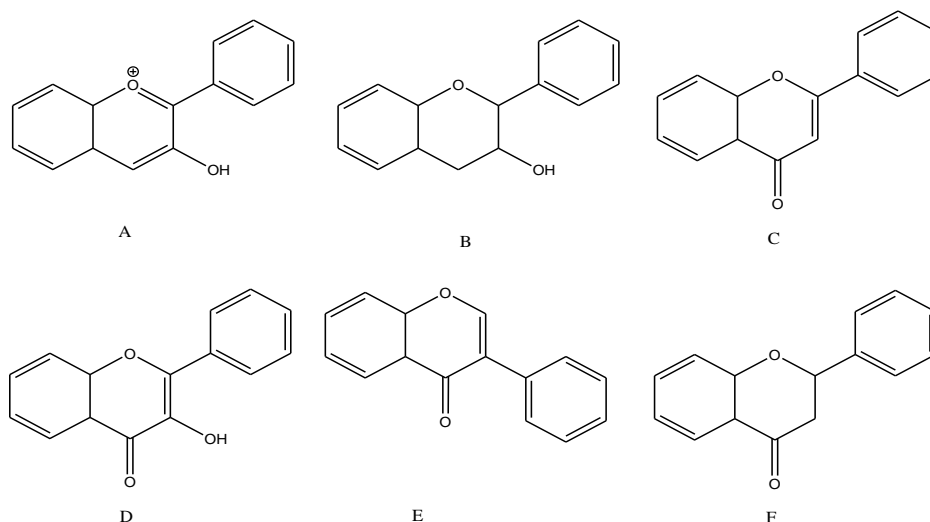
**1.2 pav.** Skirtingų polifenolių klasių junginių struktūrinės formulės: A – benzenkarboksirūgštis rūgštis dariniai; B – cinamono rūgštis dariniai; C – flavonoidai; D – stilbenai; E – lignanai

Plačiausiai paplitę tarp augalų – flavonoidai (C6-C3-C6). Jų struktūrą sudaro du aromatiniai žiedai, sujungti trijų anglies atomų grandine, kuri suformuoja oksiduotą heterociklinį žiedą. Flavonoidai yra sugrupuoti į 6 poklasius pagal pirano žiedo oksidacijos būseną: flavonoliai,

flavonai, flavanonai, flavanoliai, antocianidinai, izoflavonai (žr. 1.3 pav.). Šie junginiai gamtoje paprastai aptinkami kaip glikozidų dariniai. Biologinis šių junginių aktyvumas priklauso nuo struktūrinių skirtumų bei prijungto gliukolizido struktūros [18]. Flavonoidai pasižymi priešuždegiminėmis, antimikrobinėmis, antioksidacinėmis, antialerginėmis, chelatinėmis savybėmis, sąveikauja su fermentų receptoriais ir biomembranomis. Antocianidinai, pagrinde atsakingi už gėlių, vaisių ir daržovių mėlyną, raudoną ar violetinę spalvą. Antocianidinai, prisijungę gliukozidą, yra vadinami antocianiniais. Antocianinų spalva daugiausiai priklauso nuo terpės pH, bet taip pat ją įtakoja ir hidroksi-, metilgrupių skaičius bei gliukozido struktūra.

Stilbenai – tai antriniai metabolitai, kurie susidaro formuojantis medžio šerdžiai ir gali veikti kaip fitoaleksinai (antibiotikai gaminami augalų). Stilbenai (C6-C2-C6) turi du benzeno žiedo fragmentus, sujungtus etileniniu tilteliu. Jie augaluose sintetinami kaip atsakas į pažeidimą ar infekciją. Labiausiai ištirtas atstovas yra resveratrolis.

Lignanai (C6-C3-C3-C6) tai difenoliniai junginiai, kurie turi 2,3-dibenzilbutano struktūrą. Jie gaunami dimerizacijos reakcijos metu iš dviejų cinamono rūgščių likučių. Nemažai atstovų pasižymi citostatinėmis ar antimitotinėmis savybėmis [23].

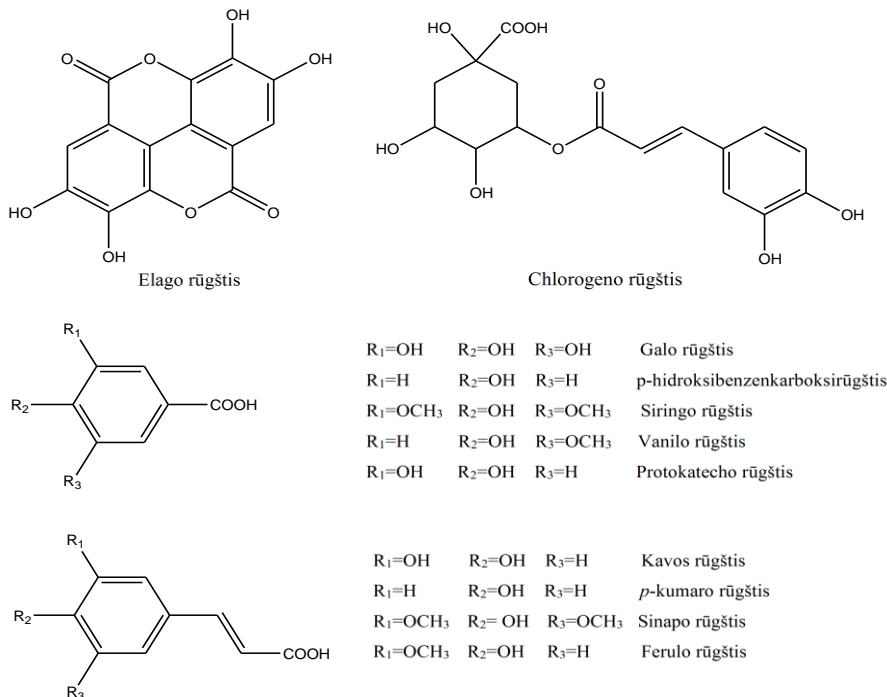


**1.3 pav.** Flavonoidų struktūrinės formulės: A – antocianidinai; B – flavanoliai; C – flavonai; D – flavonoliai; E – izoflavonai; F – flavanonai

### 1.2.2. Anijoninę grupę turintys polifenoliniai junginiai

Dažniausiai gamtoje pasitaikantys hidroksibenzenkarboksirūgšties dariniai yra galo, vanilo, protokatecho, siringo, *p*-hidroksibenzenkarboksirūgštis, elago rūgštys (žr. 1.4 paveiksle). Jos egzistuoja tiek laisvoje formoje, tiek glikozidų pavidalu. Hidroksibenzenkarboksirūgšties dariniai yra tirpūs vandenyje, jautrūs temperatūros pokyčiams, aukštai terpės pH vertei, oksidacijai ir šviesos poveikiui [24].

Kavos, ferulo, *p*-kumaro, sinapo, chlorogeno rūgštys (žr. 1.4 pav.) yra tipiniai hidroksicinamono rūgšties darinių atstovai. Šios klasės junginiai retai sutinkami laisvoje formoje, dažniausiai pasitaiko glikozidų pavidalu arba kaip hidroksikarboksirūgščių esteriai. Hidroksicinamono rūgšties dariniai yra prastai tirpūs vandenyje, jautrūs oksidacijai, terpės pH vertės pokyčiams [24].



**1.4 pav.** Dažniausiai gamtoje pasitaikančių fenolinių rūgščių struktūrinės formulės

Fenolinių rūgščių atskyrimui, sąveikai su kitomis molekulėmis, biologiniam veikimui svarbus parametras yra disociacijos konstanta (*pKa*). Buvo nustatytos kai kurių fenolinių rūgščių *pKa* vertės vandenyje, acetonitrilo-vandens [25] ir metanolio-vandens [26] mišiniuose. Iš 1.1 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad didėjant organinio tirpiklio kiekiui mišinyje, didėja rūgščių disociacijos konstatų vertės.

**1.1 lentelė.** Fenolinių rūgščių *pKa* vertės vandenyje, vandens-metanolio, vandens-acetonitrilo mišiniuose [25, 26]

Junginys	pKa numeris	pKa, kai metanolio kiekis mišinyje %			pKa, kai acetonitrilo kiekis mišinyje %		
		0	10	20	10	20	30
galo rūgštis	1	4,24	4,48	4,72	4,55	4,66	5,18
	2	8,27	8,67	8,81	8,80	8,92	9,31
	3	9,23	9,94	10,15	10,44	9,64	11,04
protokatecho rūgštis	1	4,38	4,44	4,72	4,62	4,84	5,27
	2	8,74	8,86	9,13	8,90	9,05	9,35
	3	10,67	11,05	10,86	10,73	10,88	11,34

**1.1 lentelė. (tęsinys)**

Junginys	pKa numeris	pKa, kai metanolio kiekis mišinyje %			pKa, kai acetonitrilo kiekis mišinyje %		
		0	10	20	10	20	30
<i>p</i> -hidroksibenzen-karboksirūgštis	1	4,38	4,50	4,66	4,66	4,84	5,41
	2	8,97	8,97	9,16	9,19	9,60	9,21
vanilo rūgštis	1	4,31	4,36	4,56	4,65	4,80	5,28
	2	8,81	9,07	9,25	9,21	9,46	9,33
siringo rūgštis	1	4,20	4,30	4,47	–	–	–
	2	9,00	9,10	9,34	–	–	–
kavos rūgštis	1	4,47	4,60	4,86	4,83	4,89	5,46
	2	8,32	8,41	8,87	8,90	8,97	9,51
	3	–	–	–	10,98	10,68	11,86
<i>p</i> -kumaro rūgštis	1	4,39	4,49	4,62	4,92	5,00	5,30
	2	8,37	9,13	9,45	9,28	9,36	9,86
ferulo rūgštis	1	4,56	4,60	4,78	4,66	4,91	5,34
	2	8,65	8,74	8,89	9,09	9,34	9,88

Tyrimai rodo [21, 24, 27, 34–38], kad fenolinės rūgštys *in vivo* ir/arba *in vitro* pasižymi:

- antioksidaciniu poveikiu;
- laisvuosius radikalus surišančiomis savybėmis;
- priešuždegiminiu poveikiu;
- antimikrobiniu poveikiu;
- chelatinėmis savybėmis;
- priešvėžinėmis savybėmis;
- priešgrybelinėmis savybėmis.

Pastaruoju metu fenolinės rūgštys sulaukia nemažai dėmesio dėl antioksidacinių bei laisvuosius radikalus surišančiųjų savybių. Antioksidantai – tai junginiai, kurie gali apsaugoti organizmo ląsteles nuo laisvųjų radikalų bei reaktyviųjų deguonies formų poveikio. Antioksidacinėms savybėms įtakos turi junginio struktūra, reakcijos terpė, redokso potencialas, susidariusių radikalų stabilumas, sąveika su kitais radikalais. Fenoliai, atiduodami vandenilio atomą laisvajam radikalui, sustabdo grandinės augimą oksidacijos metu. Fenolinių rūgščių antioksidacinis aktyvumas priklauso nuo hidroksigrupių skaičiaus bei padėties molekulėje.



Didėjant hidroksigrupių skaičiui, didėja antioksidacinis aktyvumas. Monofenolių antioksidacinis efektyvumas padidėja, prijungus antrą hidroksigrupę į *orto*- arba *parapadėtis*, taip pat padidėja pakeitus vieną ar du vandenilius benzeno žiede metoksipakaitais ortopadėtyje hidroksigrupės atžvilgiu [27, 28]. Cinamono rūgšties dariniuose esanti  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  grupė užtikrina didesnį antioksidacinį efektyvumą nei benzenkarboksirūgšties dariniuose esanti  $-\text{COOH}$  grupė. Kavos, sinapo, ferulo ir *p*-kumaro rūgštys yra aktyvesnės už atitinkamas protokatecho, siringo, vanilo ir *p*-hidroksibenzenkarboksirūgštis. To priežastimi gali būti dvigubas ryšys cinamono rūgšties dariniuose, dalyvaujantis stabilizuojant radikalą [29]. Fenolinės rūgštys, turinčios katecholinius fragmentus, geba sudaryti chelatus su metalais (pvz., geležimi, variu), dėl to susidaro aktyviojo deguonies ir azoto formos, sustiprinančios antioksidacines savybes.

Tyrimai [30, 31] parodė, kad fenolinės rūgštys yra efektyvūs antimikrobiniai agentai, fungicidai. Antimikrobinis aktyvumas priklauso nuo junginio cheminės struktūros, ypač nuo pakaitų skaičiaus bei pozicijos benzeno žiede, taip pat nuo sočiosios grandinės ilgio. Antimikrobinė galia stiprėja, ilgėjant alkilinei grandinėlei. Kuo didesnis hidroksigrupių skaičius molekulėje, tuo stipresnis toksinis poveikis mikroorganizmams.

### 1.3. Katijoniniai krakmolo dariniai kaip adsorbentai

Du svarbiausi faktoriai, nuo kurių priklauso polisacharidinių medžiagų sorbcinė geba – tai medžiagos hidrofiliškumas ir tinklinimo metu sudaryto tinklo tankumas [32]. Palyginus su netinkliniais polisacharidais, po tinklinimo jie tampa labiau atsparesni temperatūros ir pH ardymajam poveikiui. Tinklinimas sumažina krakmolo kristalinių sričių kiekį, taip pat ir jo sorbcinę gebą [3].

Krakmolai, turintys amino-, ketvirtinio amonio grupių, gali sorbuoti anijoninių grupių turinčius dažiklius. Apdorojant krakmolą [9] arba daug krakmolo turinčius miltus [33] epichlorhidrinu ir amoniaku gauti tretinių aminogrupių turintys tinklinio krakmolo dariniai, priklausomai nuo katijoninių grupių kiekio, sujungę 65–100 % tirpale esančių dažiklių (dažiklio koncentracija  $3 \cdot 10^{-5}$  mol/l, tinklinio katijoninio krakmolo – 5 g/l) [33]. Tačiau šiuo atveju dažikliai gerai sorbuojami tik rūgštinėje terpėje. Hidrolizuotų aktyviųjų dažiklių sorbcijai buvo panaudotas popieriaus pramonėje naudojamas nedidelio pakeitimo laipsnio ( $PL = 0,055$ ) ketvirtinių amonio grupių turintis krakmolai [34] ir nustatyta, kad dažiklių adsorbciją sumažina tirpale esantys elektrolitai. Autoriai [4] ištyrė pirminių, antrinių, tretinių aminogrupių, ketvirtinių amonio grupių turinčių krakmolo eterių ( $PL = 0,1-0,2$ ) bei tokių pat grupių turinčių skiepytųjų katijoninio krakmolo darinių sąveiką su rūgštiniais, tiesioginiais ir aktyviaisiais hidrolizuotais dažikliais. Jie nustatė, kad nepriklausomai nuo katijoninių grupių prigimties, didėjant jų kiekiui krakmolo darinyje, dažiklių sorbcija didėja iki didžiausios vertės, kurią pasiekus ir toliau didinant krakmolo

darinio pakeitimo laipsnį, pradeda mažėti. Katijoninių grupių turintys krakmolo eteriai dažiklius sorbuoja geriau nei skiepytieji krakmolo kopelimerai. Dažiklių sorbcija, įvairias katijonines grupes turinčiais krakmolo eteriais, mažėja šia tvarka: turintys ketvirtinių amonio grupių > tretinių aminogrupių > antrinių aminogrupių > pirminių aminogrupių. Be to, dažiklių sorbcija pirminių, antrinių ir tretinių aminogrupių turinčiais krakmolo dariniais geriau vyksta rūgščioje terpėje [4].

Anijoninių dažiklių adsorbcija, tinkliniu katijoniniu krakmolu (TKK), turinčiu ketvirtinio amonio grupių ir tinklinto epichlorhidrinu, ir katijoniniu krakmolu (KK), turinčiu tik ketvirtinio amonio grupių, ištirta darbe [35]. Adsorbcijai aprašyti geriausiai tiko Langmiuro adsorbcijos modelis.

Nustatyta, kad TKK yra tinkamesnis anijoninių dažiklių adsorbcijai iš tirpalų negu KK. Kai TKK PL yra apie 0,5–0,6, jis anijoninius dažiklius, esant įvairiai tirpalo pH vertei, sorbuoja per kelias minutes. Lengmiuro sorbcinė geba  $Q_0$  ir dažiklio prijungimo katijoninėmis grupėmis efektyvumas didėjo didinant adsorbcijos temperatūrą. Teigiamos entalpijos ir entropijos vertės parodė, kad adsorbcija yra endoterminė ir, vykstant anijoninių dažiklių adsorbcijai, TKK sistemos tvarkingumas didėja. Tinklinio katijoninio krakmolo dariniai taip pat panaudoti ir aromatinių junginių bei metalų [36] adsorbcijai iš tirpalų. Benzono, tolueno, ir *p*-ksileno (BTK) adsorbcija iš vandeninių tirpalų tinkliniu katijoniniu krakmolu, turinčiu savo sudėtyje tretinių aminogrupių, priklausė nuo tirpalo pH ir pradinės koncentracijos [36]. Be to, BTK adsorbcija tinkliniu katijoniniu krakmolu yra endoterminis procesas. BTK adsorbcija didėja šia tvarka: benzenas < toluenas < *p*-ksilenas.

Vandenyje netirpus tinklinis amfoterinis krakmolas, turintis savo sudėtyje fosfatinių ir tretinių aminogrupių, naudojamas Cr(VI), Pb<sup>+2</sup> ir fenoliams šalinti iš vandeninių tirpalų. Vykstant chromo adsorbcijai, tretinio aminogrupės pakeičiamos chromo jonais [37]. Cr(VI) adsorbcija tinkliniu krakmolu, turinčiu katijoninių ketvirtinių amonio ir anijoninių karboksimetilgrupių, priklausė nuo pH vertės, Cr(VI) koncentracijos, adsorbento kiekio, temperatūros ir buvo egzoterminė. [38]. Autoriai [39], tirdami Cr(VI) adsorbciją katijoniniu krakmolu, turinčiu tretinių aminogrupių, konstatavo, kad adsorbcija vyksta dviem stadijom: pirmoje adsorbatas keliauja iš tirpalo link adsorbento paviršiaus, o antroje – difunduoja į adsorbento vidų. Pirmoji stadija yra endoterminis procesas, tuo tarpu difuzija yra egzoterminis procesas.

Ketvirtinių amonio grupių turintys TKK buvo panaudoti ir kitų anijoninių junginių adsorbcijai. Darbuose [40, 41] TKK buvo adsorbuojami iš tirpalų dichromato anijonai (šešiavalentis chromas). Gauta, kad adsorbuoto dichromato kiekis priklauso nuo TKK dalelių dydžio, o pastarasis nuo TKK tinklo, pakeitimo pagal katijonines grupes laipsnio (PL) bei botaninės modifikavimui naudoto krakmolo kilmės. Daugiausiai šešiavalenčio chromo adsorbavo

TKK, kurio mikrogranulėse ketvirtinio amonio grupės buvo išsidėsčiusios taip, kad skirtumai tarp jų adsorbcijos energijos, apskaičiuoti pagal Temkino adsorbcijos modelį, buvo mažiausi.

TKK dariniai buvo panaudoti TKK-jodo kompleksams gauti, adsorbuojant jodą iš kalio jodido-jodo tirpalų [42, 43]. Adsorbunto jodo kiekis priklausė nuo TKK PL. Ištyrus pusiausvyrą jodo adsorbciją TKK, gauta, kad viena TKK grupė gali sujungti daugiau kaip vieną jodo molekulę. Laisvo jodo kiekis, išsiskyręs iš TKK-jodo komplekso mikrogranulių į natrio acetato tirpalą, didėja, didėjant sujungto jodo kiekiui ir mažėjant TKK PL. Jodo sąnaudos reakcijoje su L-tirozinu priklauso nuo PL ir EF verčių TKK-jodo komplekse tarpusavio santykio. Tam tikros sudėties TKK-jodo kompleksai, į tirpalą atpalaiduojantys mažesnę laisvo jodo kiekį, gali taip pat greitai reaguoti su L-tirozinu, kaip ir vandeningas jodo tirpalas [43]. Be to, gauto TKK-jodo mikrogranulės slopino *B. cereus*, *S. aureus*, *P. aeruginosa* bei *E. coli* bakterijų augimą.

#### 1.4. Magistrinio darbo temos pagrindimas

Polifenolinės rūgštys yra biologiškai aktyvios medžiagos, kurios pasižymi antioksidacinėmis, laisvuosius radikalus surišančiomis, chelatinėmis, priešuždegiminėmis, antimikrobinėmis savybėmis. Tačiau šie junginiai yra nestabilūs, todėl greitai praranda naudingas savybes. Biologiškai aktyvioms savybėms išsaugoti polifenolinės rūgštys galėtų būti imobilizuotos priešingo krūvio ženklo grupių turinčiais modifikuotais krakmolo dariniais. D. Simanavičiūtės 2014 m. pristatytame magistro darbe fenolinės rūgštys buvo adsorbuotos ketvirtinių amonio grupių turinčiu tinkliniu katijoniniu krakmolu. Tačiau stiprių bazinių savybių ketvirtinių amonio grupių turintys junginiai turi ribotą taikymą maisto ar vaistų ir jų pakuočių gamyboje. Kur kas didesnę praktinį pritaikymą galėtų rasti tretinių aminogrupių turintys krakmolo dariniai. R. Vinciūnas 2015 m. pristatytame magistro darbe krakmolo modifikavimui naudojo 2-chloretildietilamino hidrochloridą. Modifikavimo metu prie krakmolo buvo prijungta tiek tretinių amino-, tiek ketvirtinio amonio grupių. Ištyrus sorbcines savybes nustatyta, kad gautas mišrus krakmolo eteris gali adsorbuoti ir lengvai atpalaiduoti vanilo rūgštį.

Geresnes taikymo galimybes maiste ir vaistų pakuočių gamyboje turėtų tik tretinių aminogrupių turintys krakmolo dariniai.

**Darbo tikslas** – gauti tretinių aminogrupių turinčius modifikuoto krakmolo darinius ir ištirti jų sorbcines savybes.

Tiksliui pasiekti buvo išskirti tokie uždaviniai:

1. Tretinių aminogrupių prie krakmolo prijungimui panaudoti tinklinimo epichlorhidrinu reakciją, dalyvaujant amonio hidroksidui arba biogeniniams aminams (histaminui ir kadaverinui).
2. Rasti sąlygas, kuriomis prie krakmolo prijungiama daugiausia tretinių aminogrupių, ir įvertinti gautų darinių sorbcines savybes.

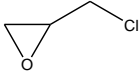
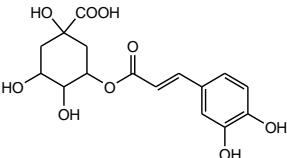
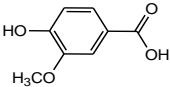
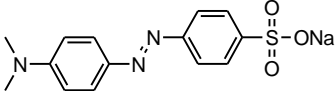
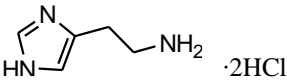
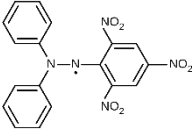
3. Ištirti chlorogeno rūgšties adsorbciją optimalios sudėties tretinių aminogrupių turinčiu tinklinio krakmolo dariniu pusiausvyros sąlygomis.
4. Ištirti katijoniniu krakmolu adsorbuotos chlorogeno rūgšties atpalaidavimą į įvairias terpes.

## 2. METODINĖ DALIS

### 2.1. Tyrimams naudotos medžiagos

Tinklinio katijoninio krakmolo darinių gavimui ir gautų junginių ištyrimui naudotos medžiagos bei jų apibūdinimai pateikti 2.1 lentelėje.

**2.1 lentelė.** Tinklinio katijoninio krakmolo darinių gavimui ir analizei naudotos medžiagos

Mežiagos pavadinimas	Formulė	Tiekėjas, grynumas
Tinklinis krakmolas	–	KTU polimerų chemijos ir technologijos katedra
Natrio hidroksidas	NaOH	UAB „Eurochemicals“
Sieros rūgštis	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	UAB „Eurochemicals“
Kalio hidroksidas	KOH	UAB „Eurochemicals“
Druskos rūgštis	HCl	UAB „Eurochemicals“
Epichlorhidrinas		Fluka, 98 %
Chlorogeno rūgštis		Sigma-Aldrich, 95 %
Vanilo rūgštis		Sigma-Aldrich, 97 %
Amonio hidroksidas	NH <sub>4</sub> OH	UAB „Eurochemicals“
Metilo oranžinis		PEAXUM
Izopropanolis	CH <sub>3</sub> COHCH <sub>3</sub>	UAB „Eurochemicals“
Acetonas	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	UAB „Eurochemicals“
Kalio hidrofosfatas	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Alfa Aesar
Kalio dihidrofosfatas	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Alfa Aesar
Kadaverino dihidrochloridas	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> · 2HCl	Sigma-Aldrich, 99 %
Histamino dihidrochloridas	 · 2HCl	Alfa Aesar 98 %
Acto rūgštis	CH <sub>3</sub> COOH	UAB „Eurochemicals“
Natrio acetatas	CH <sub>3</sub> COONa	Penta, 98 %
Etanolis	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	AB „Stumbras“
Metanolis	CH <sub>3</sub> OH	UAB „Eurochemicals“
2,2-difenil-1-pikrilhidrazilas		Sigma-Aldrich

## 2.2. Eksperimentų metodikos

### 2.2.1. Tretinių aminogrupių turinčių tinklinių krakmolo darinių gavimas

**Krakmolo modifikavimas amoniaku.** Tinkliniai katijoniai krakmolo dariniai, turintys tretinių aminogrupių (TKKA), gauti modifikuojant krakmolą arba tinklinį krakmolą (TK) šarminėje terpėje epichlorhidrinu ir amonio hidroksidu. Reakcijos mišinio sudėtis (moliais), buvo: krakmolos arba tinklinis krakmolos : epichlorhidrinas : amonio hidroksidas : natrio hidroksidas = 1 : 0,5–1,5 : 1–4,5 : 0,25–1. Kaip krakmolo arba TK molis priimta gliukopiranozės likučio (GPL) molinė masė. Ant sausų, įvertinus drėgmę, krakmolo arba TK mikrogranulių užpilami  $\text{NH}_4\text{OH}$  ir  $\text{NaOH}$  tirpalai, tada pilamas epichlorhidrinas. Reakcijos mišinys sumaišomas ir paliekamas 24 val. 20 °C temperatūroje. Reakcijai pasibaigus, mišinys plautas stikliniame filtre distiliuotu vandeniu iki neutralios terpės, perplautas izopropanoliu bei acetonu ir išdžiovintas.

**Krakmolo modifikavimas kadaverino dihidrochloridu.** Reakcijos mišinio sudėtis (moliais) buvo: krakmolos : epichlorhidrinas : kadaverino dihidrochloridas : natrio hidroksidas = 1 : 0,5–1 : 1 : 0,5–1. Ant sausų, įvertinus drėgmę, krakmolo mikrogranulių užpilami kadaverino dihidrochlorido ir  $\text{NaOH}$  tirpalai bei epichlorhidrinas, maišant magnetine maišykle. Reakcija vykdoma 45 arba 60 °C temperatūroje 4 val. Reakcijai pasibaigus, mišinys plautas stikliniame filtre distiliuotu vandeniu iki neutralios terpės, perplautas izopropanoliu bei acetonu ir išdžiovintas.

**Krakmolo modifikavimas histamino dihidrochloridu.** Reakcijos mišinio sudėtis (moliais) buvo: krakmolos arba TK : epichlorhidrinas : histamino dihidrochloridas : natrio hidroksidas = 1 : 0–1 : 1 : 1,2. Ant sausų, įvertinus drėgmę, krakmolo arba TK mikrogranulių užpilami histamino dihidrochlorido ir  $\text{NaOH}$  tirpalai bei epichlorhidrinas, maišant magnetine maišykle. Reakcija vykdyta 60 arba 80 °C temperatūroje 4 arba 5 val. Reakcijai pasibaigus, mišinys plautas stikliniame filtre distiliuotu vandeniu iki neutralios terpės, perplautas izopropanoliu bei acetonu ir išdžiovintas.

### 2.2.2. Drėgmės kiekio nustatymas

Medžiagų drėgmės kiekis nustatytas drėgnomačiu (*Kern MRS 120-3*, Vokietija).

Drėgmės kiekis  $\omega$  (%) medžiagoje apskaičiuotas pagal formulę:

$$\omega = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \% \quad (2.1)$$

čia:  $\omega$  – drėgmės kiekis, %;  $m_0$  – pradinė medžiagos masė, g;  $m_1$  – medžiagos masė po džiovavimo, g.

### 2.2.3. Azoto kiekio nustatymas

Azoto kiekis bandiniuose, po 16 val. ekstrakcijos metanolio Soksleto aparate, nustatomas Kjeldalio metodu. Analitinėmis svarstyklėmis tiksliai pasveriami apie 0,3 g, įvertinus drėgmę, sausų modifikuoto krakmolo mikrogranulių, suberiama į Kjeldalio kolbas, įdedama apie 0,5 g Kjeldalio katalizatoriaus ir įpilama 5 ml koncentruotos sieros rūgšties. Kolbos, uždengtos stikliniu kamšteliu, kaitinamos 12–14 val. Atvėsintas mišinys supilamas į Kjeldalio aparatą, įpilama 25 ml 50 % KOH tirpalo. Į Erlenmejerio kolbutę įpilama 20 ml 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, įlašinama keletas lašų Kjeldalio indikatorius. Po distiliacijos vandens garais, rūgšties tirpalas titruojamas 0,1 N NaOH tirpalu. Prijungtas azoto kiekis N (%) apskaičiuotas pagal formulę:

$$N \% = \frac{(V_0 - V) \cdot n \cdot k \cdot 14 \cdot 100}{1000 \cdot m} \quad (2.2)$$

čia:  $N$  – azoto masės dalis tiriamajame pavyzdyje, %;  $V_0$  – NaOH kiekis, sunaudotas “tuščiam” bandymui nutitruoti, ml;  $V$  – NaOH kiekis, sunaudotas bandiniui nutitruoti;  $n$  – NaOH koncentracija, mol/l;  $k$  – koeficientas ( $k=1$ );  $m$  – bandinio masė, g.

### 2.2.4. Metilo oranžinio dažiklio ir chlorogeno rūgšties adsorbicija tinklinio katijoninio krakmolo dariniais, turinčiais tretinių aminogrupių

Paruošiamas pradinis 1 g/l metilo oranžinio (MO) arba chlorogeno rūgšties (VR) tirpalas distiliuotame vandenyje.

Į konusinę 250 ml talpos kolbą suberiama 0,1 g, įvertinus drėgmę, sausų tinklinio katijoninio krakmolo, turinčio tretinių aminogrupių, (TKKA) mikrogranulių. Reikiamos koncentracijos praskiestas MO arba chlorogeno rūgšties tirpalas užpilamas ant TKKA mikrogranulių. Kolba užkemšama, įstatoma į mechaninę kratyklę su gaubtu bei termostatu (*Mammert WB-14*, Vokietija) ir kratoma 30 min. 30 °C temperatūroje. Po adsorbicijos tirpalas filtruojamas pro popierinį filtrą, filtrate nustatoma MO arba chlorogeno rūgšties koncentracija.

### 2.2.5. Metilo oranžinio dažiklio bei chlorogeno rūgšties koncentracijos nustatymas

MO koncentracija rasta iš kalibracinės tiesės išmatavus gauto filtrato 464 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugertį. Sugertis išmatuota regimojoje bangų spektro dalyje spektrofotometru (*PG Instruments T60 Vis*, Didžioji Britanija).

Chlorogeno rūgšties (CLR) koncentracija rasta išmatavus filtrato 325 nm bangos ilgio UV spindulio sugertį spektrometru (*Jenway 6715 UV/Vis*, Didžioji Britanija) ultravioletinėje bangų spektro dalyje. CLR koncentracija rasta iš kalibracinės tiesės, pagal nustatytą šviesos sugerties vertę.

### **2.2.6. Chlorogeno rūgšties adsorbicija iš skirtingos pH vertės tirpalų**

50 ml pradinio 0,5 g/l CLR tirpalo distiliuotame vandenyje supilama į 100 ml matavimo kolbutes, įpilamas atitinkamas kiekis 0,1 M NaOH tirpalo ir skiedžiama iki brūkšnio 0,5 g/l chlorogeno rūgšties tirpalu. Išmatuojama gauta tirpalų pH vertė pH-metru (*Hanna Instruments pH 211*, Didžioji Britanija). Gauti skirtingos pH vertės CLR tirpalai užpilami ant tiksliai atsvertų 0,1 g, įvertinus drėgmę, sausų TKKA mikrogranulių. Toliau adsorbicija atlikta kaip aprašyta skyrelyje 2.2.4.

### **2.2.7. Pusiausvyroji chlorogeno rūgšties adsorbicija tinklinio katijoninio krakmolo dariniais, turinčiais tretinių aminogrupių**

Paruošiamas pradinis 1 g/l CLR tirpalas distiliuotame vandenyje.

Į šešias konusines 250 ml talpos kolbas suberiama po 0,1 g, įvertinus drėgmę, sausų TKKA mikrogranulių. Į 100 ml matavimo kolbutes įpilama 10, 20, 30, 40, 50, 60 ml paruošto CLR tirpalo ir praskiedžiama iki brūkšnio. Skirtingų koncentracijų tirpalai užpilami ant atsvertų TKKA mikrogranulių. Kolbos užkemšamos, įstatomos į mechaninę kratyklę su gaubtu bei termostatu (*Mammert WB-14*, Vokietija) ir kratomos 60 min. 30, 40 ir 50 °C temperatūroje. Po adsorbicijos tirpalai filtruojami per popierinį filtrą ir filtrate nustatoma chlorogeno rūgšties koncentracija.

### **2.2.8. Adsorbuotos chlorogeno rūgšties atpalaidavimas į tirpalus**

100 ml stiklinėse tiksliai atsveriami 0,1 g, įvertinant drėgmę, sausų TKKA mikrogranulių su adsorbuota CLR. Granulės užpilamos 50 ml distiliuoto vandens, etilo alkoholio, 0,1 M HCl, acetatinio buferio (pH=3,7 ir pH=5,6) arba fosfatinio buferio (pH=6,8 ir pH=8,0) tirpalais. Desorbicija vykdoma 20 °C temperatūroje 30 min. maišant magnetine maišykle 300 aps./min. greičiu. Po desorbicijos nuosėdos nufiltruojamos per popierinį filtrą. Nustatoma likutinė chlorogeno rūgšties koncentracija.

### **2.2.9. Adsorbuotos chlorogeno rūgšties atpalaidavimas per membraną į 0,1 M HCl tirpalą**

Į 5 ml dializės kapsules *Quix Sep* buvo suberiamas tiksliai atsvertas 0,2 arba 0,4 g, įvertinant drėgmę, sausų TKKA mikrogranulių su adsorbuota CLR kiekis. Granulės užpilamos 5 ml 0,1 M HCl tirpalo ir sandariai uždaromos pusiau pralaidžia membrana (*Nadir®-Dialysierschlauch*, Vokietija). Dializės kapsulė įdedama į stiklinę su 100 ml 0,1 M HCl tirpalu. Maišoma magnetine maišykle 300 aps./min. greičiu. Tam tikru laiko momentu buvo paimami 5 ml tirpalo ir jame nustatyta desorbuotos CLR koncentracija. Siekiant išlaikyti nepakitusių tirpalo tūrį, vietoje paimtų 5 ml tirpalo buvo įpilama 5 ml 0,1 M HCl tirpalo.



### 2.2.10. Vandens sulaikymo tyrimai

Į pasvertą 50 ml tūrio centrifuginį mėgintuvėlį įberama tiksliai atsvertas 0,2 arba 0,5 g, įvertinus drėgmę, sausų TKKA mikrogranulių ir užpilama 20 ml distiliuoto vandens. Laikoma 30 min. kambario temperatūroje, kas 5 min. sumaišant mėginį stikline lazdele. Tada bandinys šaldomas ledo ir vandens vonelėje iki 5 °C temperatūros ir centrifuguojamas 5 °C temperatūroje 20 min., 6000 aps./min. greičiui. Vanduo atsargiai nupilamas, mėgintuvėlis su išbrinkusiomis granulėmis pasveriamas, džiovinamas 6 val. 110 °C temperatūroje ir vėl pasveriamas. Vandens sulaikymas  $W$  (g/g) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$W = \frac{m_a - m_s}{m_s} \quad (2.3)$$

čia:  $m_a$  – išbrinkusių mikrogranulių masė, g;  $m_s$  – sausų mikrogranulių masė, g.

### 2.2.11. Antioksidacinių savybių įvertinimas

Antioksidacinės savybės įvertintos matuojant 2,2-difenil-1-pikrilhidrazilo (DPPH) etanolinio tirpalo purpurinės spalvos pasikeitimą. Paruoštas pradinis 0,076 g/l DPPH tirpalas etilo alkoholyje praskiestas fosfatinio buferio (pH=6,8) tirpalu santykiu 3 : 1. Stiklinėje atsverta 0,02 g, įvertinus drėgmę, TKKA, su adsorbuota CLR, mikrogranulių, užpilta 40 ml gauto mišinio ir maišyta magnetine maišykle 300 aps/min. greičiu 20 °C temperatūroje. Tuo pat metu buvo atliekamas „tuščias“ bandymas be mikrogranulių. Tam tikru laiko momentu spektrofotometru (*PG Instruments T60 Vis*, Didžioji Britanija) išmatuota 517 nm bangos spindulio sugertis gautu tirpalu.

Analogiškai įvertintas atskirai paimtų TKKA ir CLR antioksidacinis efektyvumas.

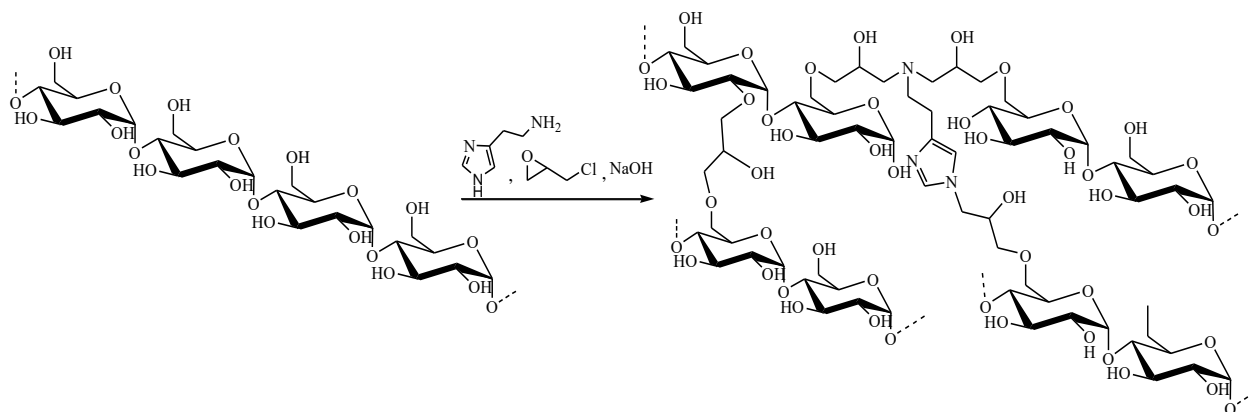
### 2.2.12. FT – IR spektroskopija

TKKA IR spektrai buvo užrašyti naudojant *Perkin Elmer firmos FT-IR* spektrofotometrą *Spectrum GX* (JAV) su vienu horizontaliai susilpnintu visišku atspindėjimu. Skiriamoji geba 1  $\text{cm}^{-1}$ , skanavimo greitis 0,2  $\text{cm/s}$ , skanavimo skaičius – 4 kartų. Prietaiso matavimo diapazonas apima artimąją, vidurinę ir tolimąją IR sritis (10000 – 30  $\text{cm}^{-1}$ ). Duomenų apdorojimui naudota *Spectrum* programa.

### 3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. Krakmolo ar tinklinio krakmolo modifikavimas biogeniniais aminorais ir amoniaku

Tinklinis krakmolas, turintis tretinių aminogrupių, gautas modifikuojant krakmolą arba tinklinį krakmolą histamino dihidrochloridu (HIS) ir epichlorhidrinu (EPCH) šarminėje terpėje. Reakcijos lygtis pateikta 3.1 schemeje.



**3.1 schema.** Krakmolo reakcijos su histamino dihidrochloridu ir epichlorhidrinu šarminėje terpėje schema

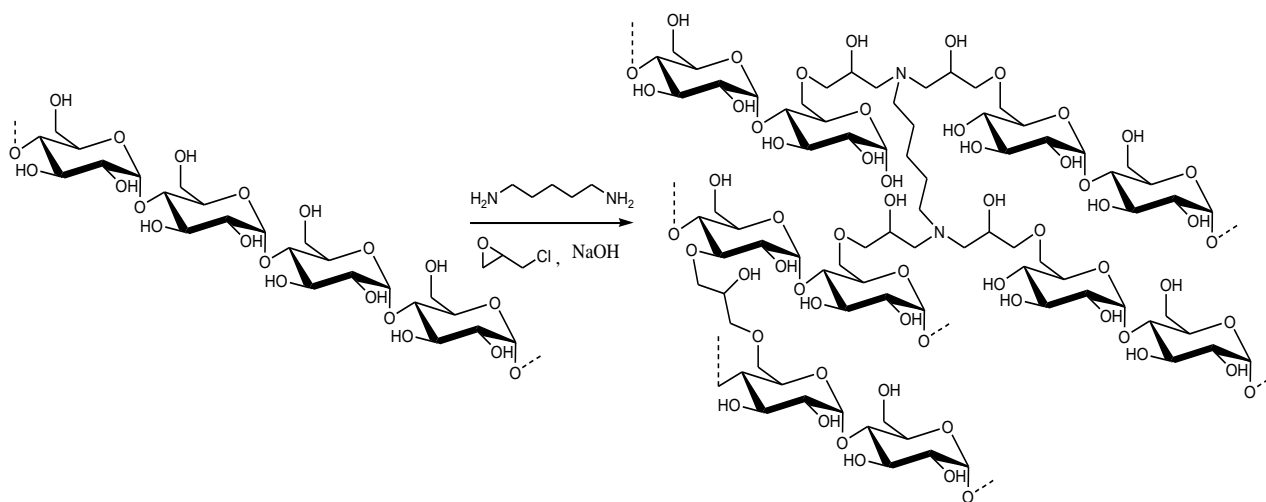
Krakmolo (Kr) hidroksigrupės aktyvuojamos šarminėje terpėje. Tačiau kartu su HIS patenkančiam HCl kiekiui neutralizuoti į reakcijos mišinį reikėjo įdėti daug NaOH. Stipriai šarminėje terpėje krakmolas kleisterizuojasi, kas itin apsunkina modifikuoto krakmolo atskyrimą nuo nesureagavusių reagentų ir šalutinių reakcijos produktų. Tinklinio krakmolo (TK) mikrogranulės šarminėje terpėje tik išbrinksta, todėl po modifikavimo lengviau atskiriamos. TK tinklo tankis yra apibūdinamas reakcijoje sunaudotu EPCH kiekiu, išreikštu moliais. Darbo metu naudotas TK, gautas tinklinant 0,05 mol EPCH (TK<sub>0,05</sub>).

Apie modifikavimo laipsnį buvo sprendžiama iš prijungto azoto kiekio. Nors HIS molekulėje yra net 3 azoto atomai, azoto kiekis rastas modifikuoto krakmolo bandiniuose buvo nedidelis (žr. 3.1 lent.). Kiek didesnis modifikavimo laipsnis gautas tik modifikuojant TK 80 °C temperatūroje, esant reakcijos mišinio sudėčiai GPL : EPCH : HIS : NaOH = 1 : 1 : 1 : 1,2 (moliais). Todėl tolimesnių krakmolo modifikavimo HIS tyrimų buvo atsisakyta.

**3.1 lentelė.** Reakcijos mišinio sudėtis, temperatūros ir trukmės įtaka prijungto azoto kiekiui, modifikuojant krakmolą arba TK HIS ir EPCH mišiniu

Modifikuotas	Reakcijos mišinio sudėtis, mol/GPL			Modifikavimo sąlygos		Prijungta N, %
	EPCH	HIS	NaOH	T, °C	Trukmė, val.	
K	1	1	1,2	60	4	0,14
TK	1	1	1,2	60	5	0,17
TK	1	1	1,2	80	5	0,42
TK	0	1	1,2	60	5	0,14
TK	0	1	1,2	80	5	0,12

Tolimesniame tyrimų etape TK modifikavimui vietoje HIS buvo naudotas kadaverino dihidrochloridas (KAD). Reakcija, vykstanti modifikuojant krakmolą KAD ir EPCH šarminėje terpėje, pateikta 3.2 schemeje. Gauti duomenys pateikti 3.2 lentelėje.



**3.2 schema.** Krakmolo reakcijos su kadaverino dihidrochloridu ir epichlorhidrinu šarminėje terpėje schema

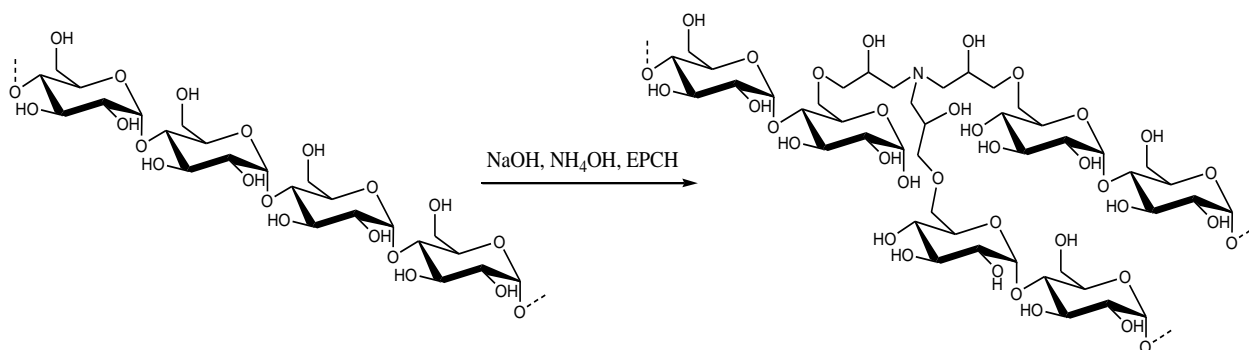
3.2 lentelėje pateikti duomenys rodo, kad reakcijai tarp TK ir KAD bei EPCH vykti, visų pirma, reikia neutralizuoti su KAD į reakcijos mišinį patenkančią HCl. Modifikuotame krakmole rasta tik 0,06 % azoto, nesant reakcijos mišinyje pakankamo NaOH kiekio. Tik esant pakankamam NaOH kiekiui reakcijos mišinyje per 4 val. 45 °C temperatūroje gautas modifikuotas tinklinis katijoninis krakmolas turintis 1,48 % prijungto azoto. Buvo įvertintas šio pavyzdžio gebėjimas adsorbuoti anijoninius junginius. Gauta, kad metilo oranžinio dažiklio toks pavyzdys adsorbavo 0,26 mmol/g, o chlorogeno rūgštis – 0,18 mmol/g. Tačiau dėl didelio NaOH kiekio, būtino dėti į

reakcijos mišinį, ir labai sunkaus nesureagavusių reakcijos produktų atskyrimo, tolimesnio modifikavimo KAD ir EPCH mišiniu buvo atsisakyta.

**3.2 lentelė.** Reakcijos mišinio sudėties, temperatūros ir trukmės įtaka prijungto azoto kiekiui, modifikuojant TK KAD ir EPCH mišiniu

Reakcijos mišinio sudėtis, mol/GPL			Modifikavimo sąlygos		Prijungta N, %
EPCH	KAD	NaOH	T, °C	Trukmė, val.	
1	1	0,1	60	4	0,06
1	1	1	45	4	1,48
0,5	1	0,5	45	4	0,49

Dar vienas, paprastas būdas tretinių aminogrupių turintiems tinklinio krakmolo dariniams gauti yra Kr arba TK modifikavimas amonio hidroksidu ir EPCH šarminėje terpėje (3.3 schema).



**3.3 schema.** TKTA gavimo, modifikuojant  $\text{NH}_4\text{OH}$  ir EPCH šarminėje terpėje, principinė schema

Pradžioje buvo tiriama NaOH kiekio reakcijos mišinyje įtaka prie krakmolo (Kr) prijungto azoto kiekiui. Kaip matyti iš 3.3 lentelėje pateiktų duomenų, didinat NaOH molių skaičių reakcijos mišinyje, prijungto azoto kiekis didėjo. Nors daugiausia azoto prijungta, kai reakcijos mišinyje buvo 1 mol/GPL, dėl krakmolo kleisterizacijos, kaip optimalus NaOH kiekis, pasirinkta 0,5 mol/GPL. Toliau buvo tiriama EPCH ir  $\text{NH}_4\text{OH}$  kiekių įtaka krakmolo modifikavimui. Daugiausia azoto (2,06 %) prijungta, kai EPCH :  $\text{NH}_4\text{OH}$  molių santykis buvo 0,5 : 1. Padidinus  $\text{NH}_4\text{OH}$  kiekį reakcijos mišinyje iki 1,5 mol/GPL, azoto kiekis sumažėjo (žr. 3.3 lent., 5). Vietoj krakmolo modifikuojant TK tokios pat sudėties reakcijos mišiniu, bandiniuose rasta mažiau azoto: vietoje 2,06 % ir 1,59 % (žr. 3.3 len., 4 ir 5) modifikuojant Kr, modifikuojant TK rasta 1,77 % ir 0,86 % azoto, atitinkamai (žr. 3.3 lent., 6 ir 7). Tačiau dėl paprastesnio (modifikuojant TK) gauto produkto atskyrimo iš reakcijos mišinio, tinkamesnis yra TK modifikavimas  $\text{NH}_4\text{OH}$  ir EPCH mišiniu.

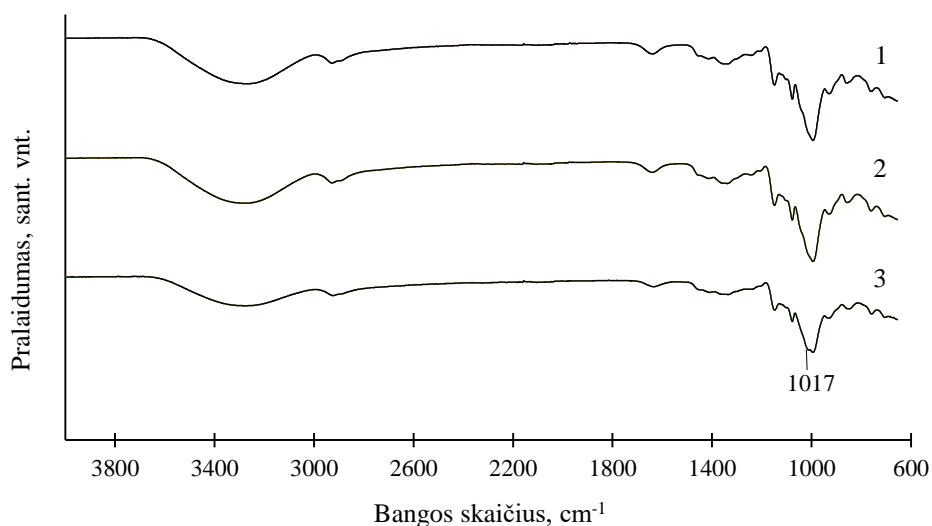
Kadangi modifikuojant tinklinį makromolekulinį krakmolą yra išvengiama nepageidaujamos krakmolo kleisterizacijos, buvo bandoma prijungti daugiau azoto, didinant  $\text{NH}_4\text{OH}$  kiekį reakcijos mišinyje. Tačiau kaip matyti iš 3.3 lentelėje pateiktų duomenų, didėjant

amonio hidroksido kiekiui reakcijos mišinyje, azoto kiekis modifikuotame krakmolo darinyje mažėja t. y.  $\text{NH}_4\text{OH}$  kiekio didinimas reakcijos mišinyje yra neefektyvus.

**3.3 lentelė.** Reakcijos mišinio sudėties įtaka azoto kiekiui krakmolo darinyje, modifikuojant  $\text{NH}_4\text{OH}$  ir EPCH mišiniu kambario temperatūroje 24 val.

Bandinio Nr.	Modifikuotas	Reakcijos mišinio sudėtis, mol/GPL			Prijungta N, %
		EPCH	$\text{NH}_4\text{OH}$	NaOH	
1	Kr	1	1	0,25	1,06
2	Kr	1	1	0,5	1,53
3	Kr	1	1	1	1,90
4	Kr	0,5	1	0,5	2,06
5	Kr	0,5	1,5	0,5	1,59
6	TK	0,5	1	0,5	1,77
7	TK	0,5	1,5	0,5	0,86
8	TK	1	2	0,5	1,27
9	TK	1	3	0,5	0,62
10	TK	1,5	4,5	0,5	0,47

Buvo užrašytas krakmolo, modifikuoto  $\text{NH}_4\text{OH}$  ir EPCH mišiniu (TAK), turinčio 1,53 % prijungto azoto, FT–IR spektras ir palygintas su krakmolo ir  $\text{TK}_{0,05}$  FT –IR spektrais (žr. 3.1 pav.). Be įprastų, krakmolui būdingų smailių: smailė ties  $992\text{ cm}^{-1}$  priskiriama C–O jungties, esančios gliukozės fragmente, virpesiams,  $3600 - 3100\text{ cm}^{-1}$  srityje plačios O–H ryšio valentinių virpesių juostos bei  $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$  srityje esančios juostos priskiriamos C–H ryšio virpesiams, TAK spektre stebima nedidelė smailė ties  $1017\text{ cm}^{-1}$ , kurią F. Delvalis su bendraautoriais [33] priskiria tretinėms aminogrupėms.



**3.1 pav.** FT-IR spektrai: 1 – krakmolo; 2 – TK<sub>0,05</sub>; 3 – TAK<sub>1,53</sub>

Apibendrinant šiame skyriuje pateiktus duomenis galima padaryti išvadą, kad optimalus būdas gauti tretinių aminogrupių turinčius tinklinius krakmolo darinius yra krakmolo arba TK modifikavimas NH<sub>4</sub>OH ir EPCH mišiniu, esant NaOH. Optimali reakcijos mišinio sudėtis yra GPL : EPCH : NH<sub>4</sub>OH : NaOH = 1 : 0,5–1 : 1 : 0,5 (moliais). Reakcija vyksta kambario temperatūroje 24 val. Gauti dariniai pavadinti taip: modifikuojant krakmolą –TAK, modifikuojant TK – TATK.

### **3.2. Tinklinio krakmolo darinių, gautų modifikuojant NH<sub>4</sub>OH ir EPCH mišiniu, sorbcinių savybių įvertinimas**

Vienas iš darbo tikslų yra gauti tretinių aminogrupių turinčius krakmolo darinius, tinkamus biologiškai aktyviems anijoniniams fenoliniams junginiams imobilizuoti. Tokie krakmolo dariniai turėtų adsorbuoti polifenolines rūgštis dėl sąveikos tarp anijoninių karboksigrupių ir katijoninių tretinių aminogrupių. Tačiau poveikį adsorbicijai gali daryti ir modifikuotų krakmolo darinių struktūra, visų pirma, tinklo tankis. Katijoninio krakmolo darinių, gautų modifikuojant NH<sub>4</sub>OH ir EPCH mišiniu tiek krakmolą, tiek TK, tinklo tankio įtaka sorbcinėms savybėms įvertinta nustatant jų gebėjimą sulaikyti vandenį. Gauti duomenys pateikti 3.4 lentelėje. Šioje lentelėje bandinio numeris atitinka 3.3 lentelėje pateikto bandinio numerį.

**3.4 lentelė.** Katijoninio krakmolo darinių, gautų modifikuojant NH<sub>4</sub>OH ir EPCH mišiniu, azoto kiekio įtaka vandens sulaikymui ir gebėjimui adsorbuoti anijoninius junginius

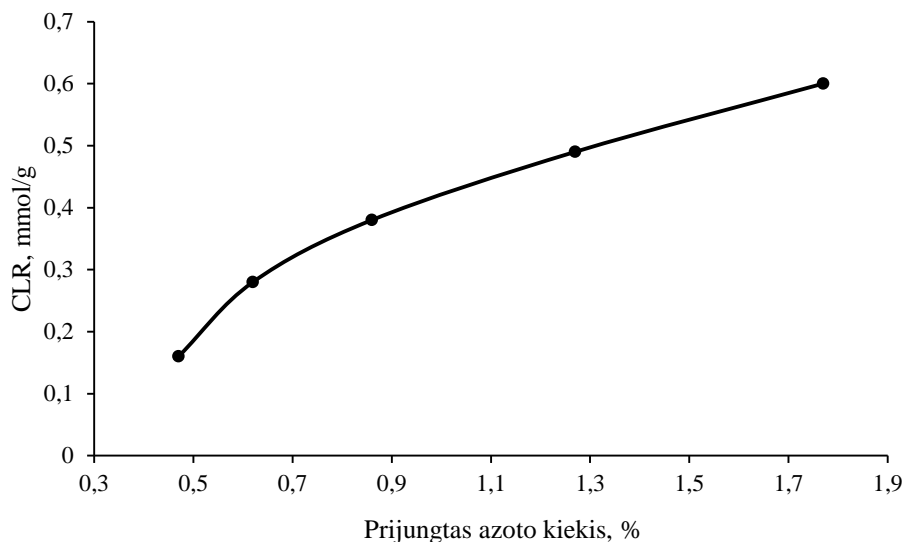
Bandinio Nr.	Bandinys	Prijungta N, %	Vandens sulaikymas g/g	Adsorbicija, mmol/g	
				MO	CLR
1	TAK	1,06	4,7	0,22	0,12
2	TAK	1,53	7,1	0,40	0,39
3	TAK	1,90	4,8	0,36	0,29
4	TAK	2,06	5,2	0,23	0,51
5	TAK	1,59	10,1	0,28	0,41
6	TATK	1,77	4,1	0,29	0,60
7	TATK	0,86	5,6	0,36	0,38
8	TATK	1,27	4,6	0,27	0,49
9	TATK	0,62	5,5	0,21	0,28
10	TATK	0,47	5,2	0,22	0,16

Kaip matyti iš 3.4 lentelėje pateiktų duomenų, ženkliai didesniu vandens sulaikymu pasižymi tik bandiniai Nr. 2 ir Nr. 5, gauti modifikuojant krakmolą. Nors abu bandiniai turi panašų prijungto azoto kiekį, bandinys Nr. 2 gautas, kai reakcijos mišinyje buvo 1 mol/GPL EPCH, o bandinys Nr. 5, kai – 0,5 mol/GPL EPCH. Galima galvoti, kad bandinio Nr. 2 tinklo tankis didesnis, todėl jis sulaikė mažesnę vandens kiekį. Tokia pati sorbcinių savybių priklausomybė nuo tinklo tankio yra aprašyta darbe [10]. Visų kitų modifikuoto krakmolo bandinių gebėjimas sulaikyti vandenį yra panašus, nepriklausomai nuo to ar buvo modifikuotas krakmolos ar TK, t.y. vandens sulaikymo vertė buvo tarp 4,6 ir 5,6 g/g (žr. 3.4 lent.).

TAK ir TATK gebėjimui adsorbuoti anijonus pasirinkti: stiprių anijoninių sulfogrupių turintis dažiklis metilo oranžinis (MO), kaip modelinis junginys, ir fenolinių rūgščių atstovas – chlorogeno rūgštis (CLR). Gauti duomenys pateikti 3.4 lentelėje.

Kaip matyti iš 3.4 lentelėje pateiktų duomenų, MO ir CLR kiekis, adsorbuotas tuo pačiu bandiniu, skiriasi ir beveik visais atvejais CLR yra adsorbuojama daugiau nei MO. Šis skirtumas gali būti susijęs su adsorbato tirpalo pH verte. MO dažiklis tirpale yra aromatinės sulforūgšties natrio druskos pavidale, todėl jo tirpalo pH vertė yra tokia pati, kaip tirpalui paruošti naudoto distiliuoto vandens, t. y. apie 5,5. Tuo tarpu CLR tirpale yra rūgšties pavidale ir tirpalo pH vertė yra 3,4. Kadangi modifikuoto krakmolo tretinės aminogrupės jonizuojasi tik rūgščioje terpėje, būtent dėl to, galimas daiktas, CLR adsorbuojama daugiau nei MO. Išimtį sudaro TAK bandiniai Nr.1 – 3. Kadangi, dėl sripraus krakmolo brinkimo buvo labai sunku išplauti reakcijos mišinyje

likusį NaOH, nepakankamai gerai išplautas NaOH, patekęs į CLR tirpalą kartu su TAK bandiniu, galėjo padidinti CLR tirpalo pH vertę ir taip sumažinti TAK tretinių aminogrupių jonizaciją. TATK bandiniai, kuriuose, plaunant po modifikavimo NaOH ir NH<sub>4</sub>OH, likučiai buvo sėkmingai pašalinti, visais atvejais adsorbavo CLR daugiau nei MO. Be to, kaip matyti iš 3.2 paveiksle pateiktų duomenų, adsorbuotas CLR kiekis didėjo, didėjant prie TATK prijungto azoto kiekiui.



**3.2 pav.** Adsorbuoto CLR kiekio priklausomybė nuo TATK esančio azoto kiekio

Įvertinus modifikavimo sąlygų bei prijungto azoto kiekio įtaką TAK ir TATK bandinių sorbcinėms savybėms, tolimesniems tyrimams buvo pasirinkti bandiniai TAK Nr.4 ir TATK Nr. 6 ir Nr. 7.

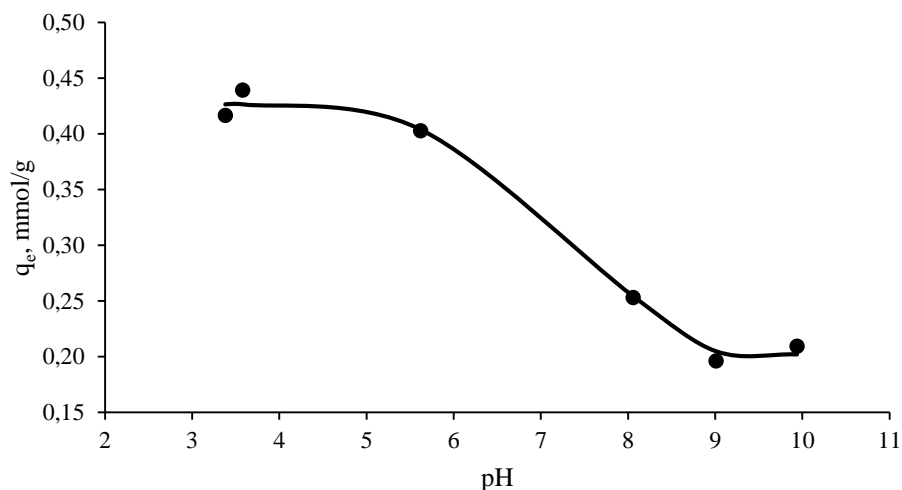
### 3.3. Chlorogeno rūgšties adsorbcijos TAK ir TATK tyrimas

TAK ir TATK sorbcinėms savybėms įvertinti pasirinktas pusiausvyros adsorbcijos metodas. Tam buvo pagamintas didesnis bandinių kiekis sąlygomis, atitinkančiomis bandinių Nr. 4, 6, 7 (žr. 3.3 lent.) sąlygas. Azoto kiekis gautuose bandiniuose buvo: TAK atveju 1,47 %, o TATK atveju, atitinkamai, 1,49 % ir 0,77 %. Palyginus su analogiškais sąlygomis gautuose bandiniuose (žr. 3.3 lent.) rastu azoto kiekiu, ženkliai skiriasi tik TAK azoto kiekis. Bandiniai, atitinkamai, pavadinti TAK<sub>1,47</sub>, TATK<sub>0,77</sub>, TATK<sub>1,49</sub>.

CLR adsorbcija TKKA dariniams gali vykti dėl elektrostatinės sąveikos, todėl tiek CLR karboksigrupės, tiek krakmolo darinių tretinės aminogrupės privalo būti jonizuotos. Tiek vienu, tiek kitų grupių jonizacijai įtakos turi terpės pH vertė. Tretinės aminogrupės jonizuojasi rūgščioje terpėje, o CLR karboksigrupės – šarminėje. Todėl ištirta CLR tirpalo pH vertės įtaka jos adsorbcijai TAK<sub>1,47</sub>. CLR tirpalų pH vertė buvo keičiama įpilant tam tikrą NaOH tirpalo kiekį. Iš 3.3 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad rūgštinėje terpėje CLR adsorbuojama daugiausia.

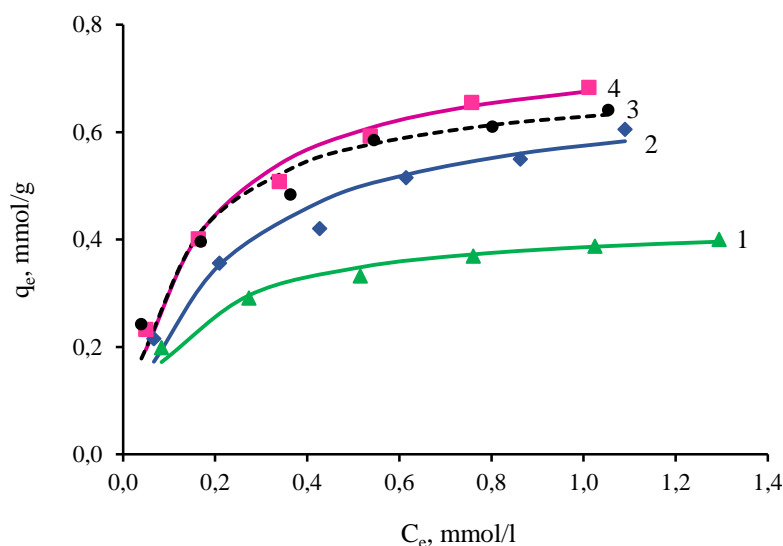


Didėjant tirpalo pH vertei adsorbuotas CLR kiekis mažėja. Kadangi rūgštinėje terpėje jonizuojasi tretinės TAK grupės, galima padaryti išvadą, kad būtent jų jonizacija yra svarbi sėkmingai CLR adsorbacijai. Todėl tolimesniuose bandymuose naudoti CLR tirpalai be NaOH priedų. Jų pH vertė buvo 3,4.



**3.3. pav.** CLR tirpalo pH vertės įtaka TAK<sub>1,47</sub> adsorbuotam CLR kiekiui

CLR iš tirpalo adsorbuota pusiausvyros sąlygomis TAK<sub>1,47</sub>, TATK<sub>1,49</sub>, TATK<sub>0,77</sub> 30 °C temperatūroje. Pusiausvyrai pasiekti adsorbacija truko 60 min. Palyginimui ištirta CLR adsorbacija tinkliniu katijoniniu krakmolu, turinčiu ketvirtinių amonio grupių ir panašų prijungto azoto kiekį (TKK<sub>1,46</sub>). Gautas adsorbacijos izotermės pateiktos 3.4 paveiksle.



**3.4 pav.** CLR adsorbacijos izotermės 30 °C temperatūroje, kai adsorbuota: 1 – TATK<sub>0,77</sub>; 2 – TAK<sub>1,47</sub>; 3 – TATK<sub>1,49</sub>; 4 – TKK<sub>1,46</sub>. Taškai atitinka eksperimentinius duomenis, kreivės nubraižytos naudojant Lengmiuro modelio rodiklius

Izotermėms aprašyti pritaikyti dviejų kintamųjų Lengmiuro, Freundlichio ir Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos modeliai. Lengmiuro adsorbcijos modelis yra vienas iš dažniausiai taikomų adsorbcijos modelių, ypatingai aprašant joninių junginių adsorbciją įvairiais adsorbentais, ir tvirtina, kad adsorbato molekulės vientisu sluoksniu padengia aktyvius adsorbento centrus. Teoriškai adsorbento sorbcinė geba yra visiškai išnaudota, kai jame nelieka laisvų aktyviųjų centrų. Lengmiuro modelio lygtys yra tokios [44]:

$$q_e = \frac{K_L \cdot Q_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_L \cdot K_L} + \frac{1}{Q_L} \cdot C_e \text{ (tiesės lygtis)} \quad (3.2)$$

čia:  $q_e$  – adsorbato kiekis adsorbente, g/g;  $C_e$  – adsorbtyvo kiekis tirpale, g/l;  $Q_L$  – maksimalus adsorbato kiekis adsorbento masės vienetė, kuriam esant adsorbento paviršius pilnai padengiamas adsorbato monosluoksniu (Lengmiuro sorbcinė geba), g/g;  $K_L$  – Lengmiuro pusiausvyros konstanta, l/g.

Freundlichio adsorbcijos modelis [45] aprašo adsorbciją ant heterogeninių paviršių, turinčių vienodus energijos požiūriū centrus. Adsorbato molekulėms užėmus adsorbento aktyvius centrus, adsorbcijos energija mažėja eksponente. Freundlichio adsorbcijos modelio lygtys:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (3.3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \cdot \ln C_e \text{ (tiesės lygtis)} \quad (3.4)$$

čia:  $K_F$  – Freundlichio konstanta, apibūdinanti santykinę adsorbento sorbcinę gebą, l/mmol;  $n_F$  – bedimensinė Freundlichio konstanta.

Konstantos  $n_F$  vertė naudojama adsorbcijos sąlygoms įvertinti [46]. Jeigu  $n_F$  vertė yra tarp 2 ir 10, sąlygos adsorbcijai vykti yra palankios. Kai  $n_F$  vertė yra tarp 1 ir 2, adsorbcija vyksta sunkiai, o jeigu  $n_F < 1$ , sąlygos adsorbcijai yra nepalankios.

Daugiau informacijos apie adsorbcijos prigimtį ir mechanizmą suteikia Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos modelis [47], kuris remiasi Polanyi adsorbcijos potencialo teorija ir Dubinino prielaida, kad adsorbato užpildo adsorbento mikroporų tūrį, o ne sluoksnis po sluoksnio padengia adsorbento porų sienelės. Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos modelio lygtys:

$$q_e = Q_{DR} \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon^2} \quad (3.5)$$

$$\ln q_e = \ln Q_{DR} - \beta \cdot \varepsilon^2 \text{ (tiesės lygtis)} \quad (3.6)$$

čia:  $Q_{DR}$  – maksimalus adsorbuotas adsorbato kiekis (D-R sorbcinė geba), mmol/g;  $\beta$  – konstanta susijusi su laisvąja adsorbcijos energija, mol<sup>2</sup>/kJ;  $\varepsilon$  – Polanyi potencialas apskaičiuotas taip:

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left( 1 + \left( \frac{1}{C_e} \right) \right) \quad (3.7)$$

Atidėjus priklausomybę tarp  $\ln q_e$  ir  $\varepsilon^2$ , iš gautos tiesės atkirtimo ir polinkio galima apskaičiuoti  $Q_{DR}$  ir  $\beta$  vertes. Žinant konstantos  $\beta$  vertę D-R adsorbcijos energija  $E_{DR}$  (kJ/mol) apskaičiuojama:

$$E_{DR} = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \beta}} \quad (3.7)$$

Iš apskaičiuotos Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos energijos  $E_{DR}$  vertės galima spręsti apie adsorbcijos prigimtį [48]. Jeigu  $E_{DR}$  vertė yra tarp 8 ir 16 kJ/mol, adsorbcija vyksta dėl jonų mainų, kai  $E_{DR}$  vertė yra mažesnė kaip 8 kJ/mol, adsorbciją nulemia fizikinės sąveikos jėgos.

Pagrindiniai Lengmiuro, Freundlichio ir Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos modelių rodikliai, apskaičiuoti naudojant 3.4 paveiksle pateiktų adsorbcijos izotermių duomenis, pateikti 3.5 lentelėje kartu su tiesės pasiklivimo lygmens  $R^2$  vertėmis.

Iš trijų adsorbcijos modelių, pagal pasiklivimo koeficiento  $R^2$  vertes, geriausiai gautus eksperimentinius duomenis aprašo Lengmiuro adsorbcijos modelis. Todėl galima teigti, kad CLR adsorbcija TAK<sub>1,47</sub>, TATK<sub>1,49</sub>, TATK<sub>0,77</sub> vyksta dėl elektrostatinės sąveikos tarp katijoninių tretinių aminogrupių ir CLR anijoninių karboksigrupių. Didėjant prijungto azoto kiekiui TATK, Lengmiuro sorbcinės gebos  $Q_L$  vertė didėja, t.y. adsorbuojama daugiau CLR, o Lengmiuro pusiausvyros konstantos  $K_L$  vertė mažėja. Nors TAK<sub>1,47</sub>, TATK<sub>1,49</sub> ir TTK<sub>1,46</sub> turi panašų prijungto azoto kiekį, apskaičiuotos  $Q_L$  vertės skiriasi. Skirtingą TATK<sub>1,49</sub> ir TTK<sub>1,47</sub> adsorbuotą CLR kiekį galima paaiškinti skirtinga prijungto pakaito prigimtimi. Tai, kad, esant panašiam azoto kiekiui, TATK<sub>1,49</sub> adsorbuoja daugiau CLR nei TAK<sub>1,47</sub> galima paaiškinti tuo, kad modifikuojant NH<sub>4</sub>OH ir EPCH mišiniu gali susidaryti ne tik tretinės, bet ir antrinės aminogrupės. Vienokių ar kitokių grupių susidarymas gali priklausyti nuo to, ar buvo modifikuojamas gamtinis krakmolai, ar TK.

**3.5 lentelė.** Chlorogeno rūgšties adsorbcijos TAK<sub>1,47</sub>, TATK<sub>1,49</sub>, TATK<sub>0,77</sub>, TTK<sub>1,46</sub> izotermių Lengmiuro, Freundlichio ir Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos modelių rodikliai

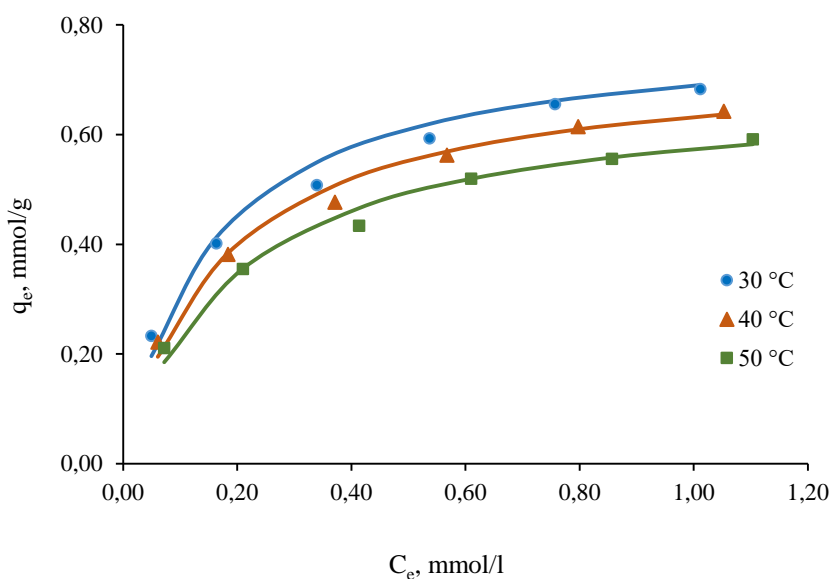
Bandinys	Prijungta N, %	Lengmiuro modelis			Freundlichio modelis		Dubinino-Radushkevichiaus modelis	
		$Q_L$ , mmol/g	$K_L$ , l/mol	$R^2$	$n_F$	$R^2$	$E_{DR}$ , kJ/mol	$R^2$
TAK	1,47	0,68	5070	0,994	2,76	0,990	12,0	0,993
TATK	1,49	0,79	6630	0,996	3,32	0,991	12,8	0,995
TATK	0,77	0,44	7760	0,998	3,89	0,985	14,0	0,994
TKK	1,46	0,70	8530	0,994	3,29	0,989	13,3	0,976

3.5 lentelėje pateiktos pasiklovimo lygmens  $R^2$  vertės rodo, kad Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos modelis taip pat gerai tinka aprašyti 3.4 paveiksle pateiktoms adsorbcijos izotermėms. Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos energijos  $E_{DR}$  vertės gali padėti nustatyti tarp adsorbento ir adsorbato vykstančios sąveikos mechanizmą. Gautos  $E_{DR}$  vertės yra nuo 12 iki 14 kJ/mol, todėl galima teigti, kad adsorbcija vyksta dėl jonų mainų [48]. Freundlichio adsorbcijos modelis adsorbcijos izotermes aprašo su mažesne tikimybe ( $R^2 > 0,98$ ) nei Lengmiuro ar Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos modeliai. Adsorbuojant CLR TAK<sub>1,47</sub>, TATK<sub>1,49</sub>, TATK<sub>0,77</sub>, didėjant prijungto azoto kiekiui, Freundlichio konstantos  $n_F$  vertės mažėja ir yra intervale tarp 2 ir 10. Tokios Freundlichio konstantos vertės rodo, jog sąlygos CLR adsorbcijai vykti yra palankios [46].

Apibendrinant šiame skyriuje pateiktus duomenis galima padaryti išvadą, kad daugiausia CLR yra adsorbuojama iš jos tirpalų be priedų, kai pH vertė yra 3,4, TATK<sub>1,49</sub>. Sąveika vyksta tarp rūgštinėje terpėje jonizuotų modifikuoto krakmolo tretinių aminogrupių ir CLR karboksigrupių, kurių dižioji dalis nėra jonizuotos, nes CLR disociacijos konstanta  $pK_a = 3,58$  [49]. Tačiau, sutinkamai su duomenimis pateiktais 3.3 paveiksle, adsorbcijai vykti svarbesnė yra modifikuoto krakmolo tretinių aminogrupių jonizacija.

### 3.3.1. Temperatūros įtaka pusiausvyrajai CLR adsorbcijai TATK<sub>1,49</sub>

CLR buvo adsorbujama pusiausvyros sąlygomis TATK<sub>1,49</sub> 30 °C, 40 °C, 50 °C temperatūroje. Gautos adsorbcijos izotermės pateiktos 3.5 paveiksle, o 3.6 lentelėje pateikti pagrindiniai Lengmiuro, Freundlichio ir Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos modelių rodikliai.



3.5 pav. CLR adsorbcijos TATK<sub>1,49</sub> skirtingose temperatūrose izotermės. Taškai atitinka eksperimentinius duomenis, kreivės nubraižytos naudojant Lengmiuro modelio rodiklius

**3.6 lentelė.** CLR adsorbcijos TATK<sub>1,49</sub> izotermių, gautų skirtingose temperatūrose, Lengmiuro, Freundlichio ir Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos modelių rodikliai

Mėginys	Temperatūra, °C	Lengmiuro modelis			Freundlichio modelis		Dubinino-Radushkevichiaus modelis	
		$Q_L$ , mmol/g	$K_L$ , l/mol	$R^2$	$n_F$	$R^2$	$E_{DR}$ , kJ/mol	$R^2$
TAK <sub>1,49</sub>	30	0,793	6630	0,996	3,32	0,991	12,82	0,995
	40	0,740	5860	0,997	3,24	0,989	13,01	0,993
	50	0,685	5130	0,995	3,16	0,987	13,19	0,989

3.6 lentelėje pateiktos  $R^2$  vertės patvirtina, kad su didžiausia tikimybe CLR adsorbcijos TATK<sub>1,49</sub> izotermes aprašo Lengmiuro adsorbcijos modelis. Toliau, pagal pasiklovimo lygmens vertes, seka Dubinino-Radushkevichiaus ir Freundlichio adsorbcijos modeliai. Didėjant adsorbcijos temperatūrai tiek Lengmiuro sorbcinės gebos  $Q_L$ , tiek pusiausvyros konstantos  $K_L$  vertės mažėja. Taip pat nežymiai mažėja Freundlichio konstantos  $n_F$  vertės, o Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos energijos  $E_{DR}$  vertės nežymiai padidėja. Tokia temperatūros įtaka yra būdinga adsorbcijai, vykstančiai dėl elektrostatinės sąveikos. Dėl padidėjusios kinetinės molekulių energijos, pusiausvyra persistumia desorbcijos kryptimi (mažėja  $Q_L$ ,  $K_L$  ir  $n_F$  vertės), tačiau galimybė jonų mainams vykti padidėja (didėja  $E_{DR}$  vertė).

Termodinaminiu požiūriu, molekulių sąveiką galima apibūdinti trimis pagrindiniais parametrais: laisvosios Gibso energijos ( $\Delta G^\circ$ ), entalpijos ( $\Delta H^\circ$ ) ir entropijos ( $\Delta S^\circ$ ) pokyčiais.

Laisvoji Gibso energija ( $\Delta G^\circ$ ) apskaičiuota pagal formulę:

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (3.8)$$

čia:  $K_C$  – termodinaminė pasiskirstymo konstanta, tarp adsorbato kiekio adsorbente ( $q_e$ , mol/g) ir adsorbtyvo kiekio tirpale ( $C_e$ , mol/l) pusiausvyros sąlygomis;  $T$  – temperatūra, K;  $R$  – universalioji dujų konstanta, J/mol·K.

Termodinaminės pasiskirstymo konstantos  $K_C$  vertė gauta, atidėjus eksperimentinius adsorbcijos duomenis  $\ln q_e/C_e$  nuo  $q_e$  koordinatėse. Tiesės lygties atkirtimas yra  $\ln K_C$  vertė. Termodinaminė pasiskirstymo konstanta  $K_C$  su entropijos ir entalpijos pokyčiais yra siejama formule.

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (3.9)$$

$\Delta H^\circ$  ir  $\Delta S^\circ$  apskaičiuotos, atidėjus priklausomybę  $\ln K_C$  nuo  $1/T$ , iš gautos tiesės polinkio ir atkirtimo. Apskaičiuoti termodinaminiai CLR adsorbcijos TATK<sub>1,49</sub> rodikliai ir tiesės lygčių pasiklivimo koeficiento  $R^2$  vertės yra pateikti 3.7 lentelėje.

**3.7 lentelė.** Termodinaminiai CLR adsorbcijos TATK<sub>1,49</sub> rodikliai

Temperatūra, °C	$\ln K_C$	$K_C$	$\Delta G^\circ$ , kJ/mol	$R^2$	$\Delta H^\circ$ , kJ/mol	$\Delta S^\circ$ , J/mol·K	$R^2$
30	2,55	12,74	-6,4	0,995	-21,2	-49,0	0,996
40	2,25	9,46	-5,9	0,991			
50	2,02	7,57	-5,4	0,989			

Laisvosios Gibso energijos pokyčio vertė apibūdina sąveikos stiprumą, o ženklas – spontaniškumą. Jei  $\Delta G^\circ$  vertė neigiama, procesas vyksta spontaniškai. Kuo neigiamesnė  $\Delta G^\circ$  vertė, tuo spontaniškiau vyksta adsorbcija, tuo didesnė pasiskirstymo konstantos  $K_C$  vertė, ir tuo daugiau adsorbato, nusistovėjus pusiausvyrai, yra sujungama adsorbentu. Iš 3.7 lentelės duomenų matyti, kad adsorbuojant CLR TATK<sub>1,49</sub> gautos neigiamos  $\Delta G^\circ$  vertės, t.y. adsorbcija vyksta savaime. Neigiamos laisvosios Gibso energijos vertės mažėjo, didėjant adsorbcijos temperatūrai, t.y. CLR giminingumas TATK<sub>1,49</sub> mažėjo, didėjant adsorbcijos temperatūrai.

Sąveikos tarp molekulių metu, energija gali būti arba išskiriama, arba sunaudojama. Apskaičiuota entalpijos  $\Delta H^\circ$  pokyčio vertė yra -21,2 kJ/mol ir parodo, kad CLR adsorbcija TATK<sub>1,49</sub> yra egzoterminė, adsorbcijos metu šiluma yra išskiriama.

Entropija dažniausiai suprantama kaip sistemos chaotiškumo matas. Teigiamas entropijos pokytis siejamas su tvarkos sistemoje sumažėjimu ir atvirkščiai. Apskaičiuota entropijos  $\Delta S^\circ$  pokyčių vertė yra -49,0 J/mol·K. Neigiama  $\Delta S^\circ$  vertė parodo, kad adsorbuojant CLR TATK<sub>1,49</sub> tvarka sistemoje didėja.

### 3.3.2. TATK<sub>1,49</sub> adsorbuotos chlorogeno rūgšties atpalaidavimo į įvairias terpes įvertinimas

Norint pritaikyti praktikoje tretinių amino grupių turinčius tinklinio katijoninio krakmolo darinius fenolinių rūgščių imobilizavimui, svarbus ne tik adsorbuotos rūgšties kiekis, bet ir jos atpalaidavimas į reikiamas terpes. Desorbcijos tyrimuose naudotas TATK<sub>1,49</sub>, turintis 0,28 g/g adsorbuotos CLR. Įvertinus įdėtą kartu su TATK<sub>1,49</sub> į desorbcijos terpę CLR kiekį, jeigu visas CLR kiekis būtų atpalaiduotas, CLR koncentracija desorbcijos tirpale būtų 0,56g/l. Kaip desorbcijos terpės buvo pasirinkti distiliuotas vanduo, etanolis, 0,1 M HCl tirpalas (imituojantis skrandžio

terpę), acetatiniai buferiniai tirpalai, kurių pH vertė yra 3, 7 ir 5,6 bei fosfatiniai buferiniai tirpalai, kurių pH vertė yra 6, 8 (imituoja žarnyno terpę) ir 8. Gauti duomenys pateikti 3. 8 lentelėje.

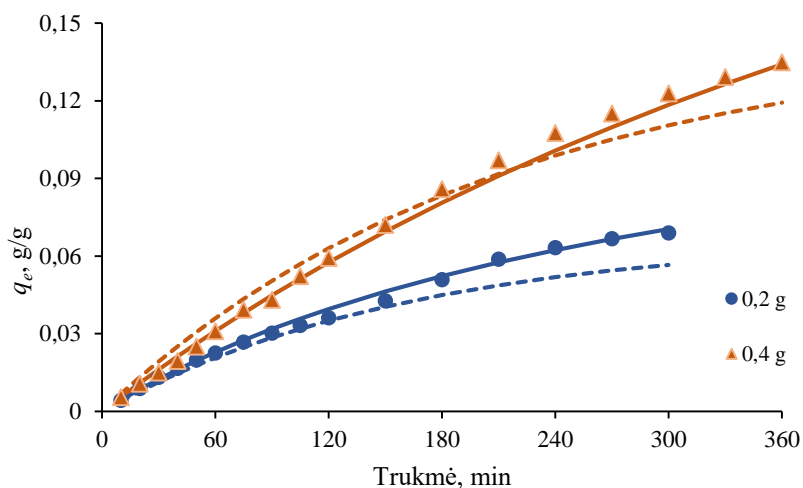
**3.8 lentelė.** Desorbuotos iš TATK<sub>1,49</sub> CLR kiekio priklausomybė nuo desorbcijos terpės

Desorbcijos terpė	CLR* koncentracija desorbcijos terpėje, g/l	Desorbuota, %
Distiliuotas vanduo	0,009	~2
0,1 M HCl	0,18	32
Acetatinis buferinis tirpalas, kurio pH=3,7	0,12	21
Acetatinis buferinis tirpalas, kurio pH=5,6	0,16	28
Fosfatinis buferinis tirpalas, kurio pH=6,8	0,17	30
Fosfatinis buferinis tirpalas, kurio pH=8	0,14	26
Etanolis	nevyko	

\***Pastaba.** Maksimali galima CLR koncentracija desorbcijos tirpale yra 0,56 g/l

Iš rezultatų pateiktų 3.8 lentelėje matyti, kad CLR iš TATK<sub>1,49</sub> nėra atpalaiduojama į etanolį. Į distiliuotą vandenį per 30 min. atpalaiduojama labai nedaug tik ~2 % CLR. Į buferinius fosfatinius, sudarytus iš dikalio vandenilio ir kalio divandenilio fosfatų, bei acetatinius, sudarytus iš acto rūgšties ir natrio acetato, tirpalus CLR atpalaiduojama daugiau: 21 – 28 % į acetatinius ir 28 – 30 % į fosfatinius. Daugiausia CLR net 32 % nuo galimo kiekio yra atpalaiduojama į 0,1 M HCl tirpalą.

Buvo iširta CLR, adsorbuotos TATK<sub>1,49</sub>, atpalaidavimo į 0,1M HCl tirpalą kinetika. Tyrimams naudotas TATK<sub>1,49</sub>, turintis 0,28 g/g adsorbuotos CLR (TATK<sub>1,49</sub>/CLR). Desorbcijos kinetikai tirti į 0,1 M HCl tirpalą buvo įdėtas skirtingas TATK<sub>1,49</sub>/CLR mikrogranulių kiekis: viename bandyme 0,2 g, kitame – 0,4 g, t.y. maksimalus galimas CLR kiekis desorbcijos tirpale galėjo būti, atitinkamai, 0,56 g/l ir 1,12 g/l ( $q_{e_{max}}$  vertė). 3.6 paveiksle yra pateiktos kinetinės CLR atpalaidavimo iš TATK<sub>1,49</sub>/CLR į 0,1 M HCl kreivės. Reikia pažymėti, kad kinetinių tyrimų metu desorbuotas į 0,1 M HCl CLR kiekis buvo daug mažesnis, nei bandymų, aprašytų ankstesniame skyriuje, metu ir gali būti paaiškintas tuo, kad šiuo atveju desorbcija vyko per membraną.



**3.6 pav.** CLR desorbcijos iš TATK<sub>1,49</sub>/CLR į 0,1 M HCl kinetinės kreivės, esant skirtingam įdėtam TATK<sub>1,49</sub>/CLR mikrogranulių kiekiui. Taškai atitinka eksperimentinius duomenis, punktyrinės linijos nubraižytos naudojant I-ojo laipsnio kinetinės lygties rodiklius, ištisinės linijos – II-ojo laipsnio kinetinės lygties rodiklius

Kinetinėms kreivėms aprašyti naudotos pseudo-pirmojo (3.3) ir pseudo-antrojo (3.4) laipsnio kinetinės lygtys, kurių formulės:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_I \cdot t}) \quad (3.10)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 \cdot k_{II}} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (3.11)$$

čia:  $q_t$  – desorbuotos rūgšties kiekis laiko momentu  $t$  (min.), g/g;  $q_e$  – desorbuotos rūgšties kiekis pusiausvyros sąlygomis, g/g;  $k_I$  – pseudo-pirmojo laipsnio greičio konstanta, 1/min;  $k_{II}$  – pseudo-antrojo laipsnio greičio konstanta, g/g·min.

Apskaičiuotos I-ojo ir II-ojo laipsnio kinetinių lygčių rodikliai ir tiesės lygčių pasiklivimo koeficiento  $R^2$  vertės pateiktos 3.9 lentelėje. CLR desorbcijai į 0,1 M HCl aprašyti tinka abi kinetinės lygtys, nes pasiklivimo koeficiento  $R^2$  vertės yra didesnės nei 0,99. Nubraižius teorines kinetines kreives, naudojant I-ojo ir II-ojo laipsnio kinetinių lygčių rodiklius, matyti (žr. 3.6 pav.), kad, naudojant antrojo laipsnio lygties rodiklius, nubrėžta kreivė geriau atitinka eksperimentinius taškus. Tačiau pagal II-ojo laipsnio lygtį apskaičiuotas teorinis desorbuotos rūgšties kiekis pusiausvyros sąlygomis  $q_e$  yra daug didesnis už gautą eksperimentų metu (žr. 3.9 lent.). Naudojant I-ojo laipsnio lygties rodiklius, apskaičiuotos  $q_e$  vertės yra artimesnės eksperimentiniams duomenims. Todėl galima teigti, kad I-ojo laipsnio kinetinė lygtis geriau aprašo eksperimentinius duomenis. Įdėjus į 0,1 M HCl tirpalą dvigubai daugiau TATK<sub>1,49</sub>/CLR mikrogranulių, desorbuotos CLR kiekis padidėjo kiek daugiau nei 2 kartus, tačiau reakcijos greičio konstantos  $k_I$  vertė sumažėja nuo 0,0061 iki 0,0047 1/min.

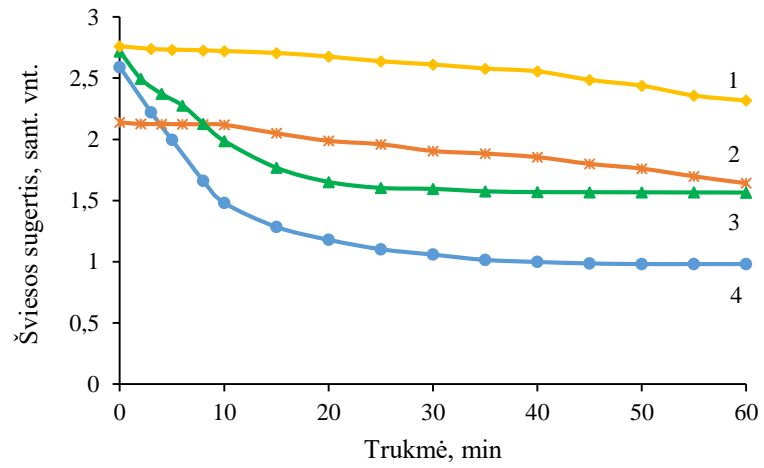


**3.9 lentelė.** Kinetiniai CLR desorbcijos iš TATK<sub>1,49</sub>/CLR mikrogranulių į 0,1 M HCl rodikliai

TATK <sub>1,49</sub> /CLR kiekis, g/g/l ( $q_{e_{max}}$ )	Pseudo-pirmojo laipsnio kinetiniai rodikliai			Pseudo-antrojo laipsnio kinetiniai rodikliai			$q_e$ eksp., g/g
	$q_e$ , g/g	$k_t$ , 1/min.	$R^2$	$q_e$ , g/g	$k_{II}$ , g/g·min.	$R^2$	
0,2/0,56	0,067	0,0061	0,998	0,147	0,0209	0,998	0,069
0,4/1,12	0,146	0,0047	0,993	0,400	0,0035	0,999	0,142

### 3.4. Antioksidacinių TATK<sub>1,49</sub>/CLR savybių įvertinimas

Viena iš svarbesnių CLR, kaip bioaktyvaus junginio, savybių yra jos antioksidacinis poveikis. Antioksidacinėms savybėms įvertinti naudotas DPPH metodas. Buvo stebimas DPPH tirpalo, į kurį įberta TATK<sub>1,49</sub>/CLR mikrogranulių, spalvos pasikeitimas. Palyginimui analogiški bandymai atlikti su atskirai paimtais CLR ir TATK<sub>1,49</sub>. CLR tirpalo koncentracija ir TATK<sub>1,49</sub> mikrogranulių kiekis buvo toks pat, kaip ir įdėjus 0,02g TATK<sub>1,49</sub>/CLR mikrogranulių, Gautos 517 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugerties DPPH tirpalu kreivės pateiktos 3.7 paveiksle. Kuo mažesnė 517 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugerties (toliau šviesos sugertis) vertė, tuo geresnės tiriamojo junginio antioksidacinės savybės. Kaip matyti iš 3.7 paveiksle pateiktų kreivių, įpylus į DPPH tirpalą CLR tirpalo, šviesos sugerties vertė staigiai sumažėja ir toliau nesikeičia (žr. 3.7 pav., 2 kr.). Toliau vykstantis šviesos sugerties vertės mažėjimas gali būti siejamas tik su DPPH tirpalo be priedų šviesos sugerties vertės kitimu analogiškomis sąlygomis (žr. 3.7 pav., 1 kr.). Reikia atkreipti dėmesį, kad geromis antioksidacinėmis savybėmis pasižymi vienas TATK<sub>1,49</sub> (žr. 3.7 pav., 3 kr.). Dar geresnes antioksidacines savybes turėjo TATK<sub>1,49</sub>/CLR mikrogranulės (žr. 3.7 pav., 4 kr.), t. y. pasireiškė abiejų aktyvių komponentų (TATK<sub>1,49</sub> ir CLR) antioksidacinės savybės. Be to, stebimas pralanguotas antioksidacinių savybių kitimas. Jeigu antioksidacinis CLR poveikis pasireiškia iškart CLR tirpalą įpylus į DPPH tirpalą, tai TATK<sub>1,49</sub>/CLR mikrogranulių antioksidacinis efektyvumas pasiekia minimalią vertę tik 30 – 40 min.



**3.7 pav.** 517 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugerties DPPH tirpalu (1) priklausomybė nuo trukmės, kai DPPH tirpalą papildomai įdėta: 2 – CLR; 3 – TATK<sub>1,49</sub>; 4 – TATK<sub>1,49</sub>/CLR

## 4. IŠVADOS

1. Tretinių aminogrupių turintys tinklinio krakmolo dariniai gauti modifikuojant gamtinį arba tinklinį (TK) krakmolą epichlorhidrino (EPCH) ir biogeninių aminių – kadaverino ar histamino – arba amonio hidroksido mišiniu šarminėje terpėje. Daugiau prijungto azoto turintys krakmolo dariniai gauti modifikuojant  $\text{NH}_4\text{OH}$  ir EPCH mišiniu šarminėje terpėje. Optimali reakcijos mišinio sudėtis yra gamtinis krakmolas arba TK : EPCH :  $\text{NH}_4\text{OH}$  : NaOH = 1 : 0,5-1 : 1 : 0,5 (moliais).

2. Nustatyta, kad adsorbuotas chlorogeno rūgšties (CLR) kiekis priklauso nuo prijungto azoto kiekio, kai adsorbuojama tretinių aminogrupių turinčiu tinkliniu krakmolu (TATK), gautu modifikuojant krakmolą jau turintį tinklinę struktūrą. Daugiausia CLR adsorbuojama iš rūgščių tirpalų.

3. Ištirta pusiausviroji CLR adsorbcija skirtingą prijungto azoto kiekį turinčiais TATK bei tretinių aminogrupių turinčiu tinkliniu krakmolu gautu modifikuojant gamtinį krakmolą (TAK). Gautoms adsorbcijos izotermėms aprašyti pritaikyti dviejų kintamųjų adsorbcijos modeliai bei apskaičiuoti termodinaminiai rodikliai:

3.1. Su didžiausia tikimybe CLR adsorbciją tiek TATK, tiek TAK aprašo Lengmiuro ir Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos modeliai, kas patvirtina, kad adsorbcija vyksta dėl elektrostatinės sąveikos tarp rūgštinėje terpėje jonizuotų modifikuoto krakmolo tretinių amino grupių ir CLR karboksigrupių. Freundlichio konstantos  $n_F$  vertės patvirtino, kad sąlygos adsorbcijai vykti yra palankios.

3.2. Neigiamos Gibso laisvosios energijos pokyčio vertės parodė, kad CLR adsorbcija TATK vyksta spontaniškai, tačiau CLR giminiškumas mažėja, didėjant adsorbcijos temperatūrai. Adsorbcijos metu šiluma yra išskiriama, o sistemos tvarka didėja.

4. Ištyrus TATK adsorbuotos CLR atpalaidavimą į įvairias terpes, nustatyta, kad per 30 min. daugiausiai CLR yra atpalaiduojama į 0,1 M HCl tirpalą (32 %) ir fosfatinį buferinį tirpalą, kurio pH vertė yra 6,8 (30%). CLR desorbcijos į 0,1 M HCl tirpalą kinetikai aprašyti geriausiai tiko pseudo-pirmojo laipsnio kinetinė lygtis.

5. Tretinių aminogrupių turinčiame tinkliniame krakmole įmobilizuota CLR pasižymi didesniu ir pralanguotu antioksidaciniu efektyvumu, palyginus su tos pačios koncentracijos CLR tirpalu.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. RAMONAITYTĖ, D.T. Cukraus ir krakmolo produktų mokslo ir technologijos pagrindai [interaktyvus]. Kaunas: Technologija, 2013 [žiūrėta 2016-03-20] ISBN 978-609-02-0919-6. Prieiga per doi:[10.5755/e01.9786090209196](https://doi.org/10.5755/e01.9786090209196).
2. CHIU, Ch., D. SOLAREK. Modification of starch. In: James BeMiller, et al, eds. *Starch: Chemistry and Technology* [interaktyvus]. Academic press, 2009, pp. 629–655 [žiūrėta 2016-03-02] ISBN 9780080926551.
3. CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* [interaktyvus]. 2005, 30, 38-70 [žiūrėta 2015-11-05]. Prieiga per doi:[10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002).
4. KHALIL, M. I., A. A. ALY. Preparation and evaluation of some cationic starch derivatives as flocculants. *Starch/Stärke* [interaktyvus]. 2001, 53, 84-89 [žiūrėta 2016-02-12]. Prieiga per doi:[10.1002/1521-379X\(200102\)53:2<84::AID-STAR84>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200102)53:2<84::AID-STAR84>3.0.CO;2-N).
5. KHALIL, M. I., S. FARAG. Preparation of some cationic starches using the dry process. *Starch/Stärke* [interaktyvus]. 1998, 50 (6), 267-271 [žiūrėta 2016-02-12]. Prieiga per doi:[10.1002/\(SICI\)1521-379X\(199806\)50:6<267::AID-STAR267>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-379X(199806)50:6<267::AID-STAR267>3.0.CO;2-W).
6. KHALIL, M. I., A. A. ALY. Evaluation of some starch derivatives containing amide groups as flocculants. *Starch/Stärke* [interaktyvus]. 2001, 53, 323-329 [žiūrėta 2016-02-12]. Prieiga per doi:[10.1002/1521-379X\(200204\)54:3/4<132::AID-STAR132>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200204)54:3/4<132::AID-STAR132>3.0.CO;2-E).
7. RENAULT, F., N. MORIN-CRINI, F. GIMBERT, P. BADOT, G. CRINI. Cationized starch-based material as a new ion-exchanger adsorbent for the removal of C.I. Acid Blue 25 from aqueous solutions. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. 2008, 99, 7573-7586 [žiūrėta 2015-12-13]. Prieiga per doi:[10.1016/j.biortech.2008.02.011](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.011).
8. ANTHONY, R. J., R. C. SIMS. Optimization of cationic amino starch synthesis using biogenic amines. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2013, 98, 1409-1415 [žiūrėta 2015-11-05]. Prieiga per doi:[10.1016/j.carbpol.2013.07.043](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.043).
9. ŠIMKOVIC, I., J. A. LASZLO, A. R. THOMPSON. Preparation of a weakly basic ion exchanger by crosslinking starch with epichlorohydrin in the presence of NH<sub>4</sub>OH. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 1996, 30, p. 25–30 [žiūrėta 2015-12-13]. Prieiga per doi:[10.1016/S0144-8617\(96\)00060-4](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(96)00060-4).
10. DELVAL, F., G. CRINI, S. BERTINI, C. FILIATRE, G. Torri. Preparation, characterization and sorption properties of crosslinked starch-based exchangers. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2005, 60, 67-75 [žiūrėta 2015-11-25]. Prieiga per doi:[10.1016/j.carbpol.2004.11.025](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.11.025).

11. JIANG, Y., B. JU, S. ZHANG, J. YANG. Preparation and application of a new cationic starch ether – Starch-methylene dimethylamine hydrochloride. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2010, 80, 467-473 [žiūrėta 2015-12-13]. Prieiga per doi:[10.1016/j.carbpol.2009.12.002](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.12.002).
12. PAL, S., D. MAL, R. P. SINGH. Cationic starch: an effective flocculating agent. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2005, 59, 417-423 [žiūrėta 2015-11-05]. Prieiga per doi:[10.1016/j.carbpol.2004.06.047](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.047).
13. WEI, Y., F. CHENG, H. ZHENG. Synthesis and flocculating properties of cationic starch derivatives. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2008, 74, 673-679 [žiūrėta 2015-11-05]. Prieiga per doi:[10.1016/j.carbpol.2008.04.026](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.04.026).
14. ŠIMKOVIC I. Quaternization/crosslinking of starch with choline chloride/epichlorohydrin. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 1997, 34, 21-23 [žiūrėta 2015-11-05]. Prieiga per doi:[10.1016/S0144-8617\(97\)00092-1](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00092-1).
15. GRANO, H., J. YLI-KAUHALUOMA, T. SUORTTI, J. KAKI, K. NURMI. Preparation of starch betainate: a novel cationic starch derivative. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2000, 41, 277-283 [žiūrėta 2016-03-02]. Prieiga per doi:[10.1016/S0144-8617\(99\)00146-0](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(99)00146-0).
16. KAVALIAUSKAITĖ, R., R. KLIMAVIČIŪTĖ, A. ŽEMAITAITIS. Factors influencing production of cationic starches. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2008, 73, 665-675 [žiūrėta 2016-03-12]. Prieiga per doi:[10.1016/j.carbopol.2008.01019](https://doi.org/10.1016/j.carbopol.2008.01019).
17. RAMOS, S. Effects of dietary flavonoids on apoptotic pathways related to cancer chemoprevention. *Journal of Nutritional Biochemistry* [interaktyvus]. 2007, 18, 427-442 [žiūrėta 2011-11-08]. Prieiga per doi:[10.1016/j.jnutbio.2006.11.004](https://doi.org/10.1016/j.jnutbio.2006.11.004).
18. TSAO, R. Chemistry and biochemistry of dietary polyphenols. *Nutrients* [interaktyvus]. 2010, 2, 1231-1246 [žiūrėta 2015-11-06]. Prieiga per doi:[10.3390/nu2121231](https://doi.org/10.3390/nu2121231).
19. GUTIERREZ-LOMELI, M., C. L. DEL TORO-SANCHEZ, A. RODRIGUEZ-SAHAGUN, O. A. CASTELLANOS-HERNANDEZ. Natural products extracts: terpenes and phenolics. In: I. E Orhan, eds. *Biotechnological Production of Plant Secondary Metabolites*. [interaktyvus]. Bentham Science Publishers, 2012, pp. 21-26 [žiūrėta 2015-11-10]. ISBN 978-1-60805-114-4. Prieiga per doi:[10.2174/978160805114411201010021](https://doi.org/10.2174/978160805114411201010021).
20. VALENTAO, P., E. FERNANDES, F. CARVALHO, P. B. ANDRADE, R. M. SEABRA, M. L. BASTOS. Antioxidative properties of cardoon (*Cynara cardunculus L.*) infusion against superoxide radical, hydroxyl radical and hypochlorous acid. *J. Agric. Food Chem.* [interaktyvus]. 2002, 50, 4989-4993 [žiūrėta 2015-11-09]. Prieiga per doi:[10.1021/jf020225o](https://doi.org/10.1021/jf020225o)

21. PEREIRA, D. M., P. VALENTAO, J. A. PEREIRA, P. B. ANDRADE. Phenolics: from chemistry to biology. *Molecules* [interaktyvus]. 2009, 14, 2202-2211 [žiūrėta 2015-11-06]. Prieiga per doi:[10.3390/molecules14062202](https://doi.org/10.3390/molecules14062202).
22. YANG, C. S., J. M. LANDAU, M.T. HUANG, H. L. NEWMARK. Inhibition of carcinogenesis by dietary polyphenolic compounds. *Annu. Rev. Nutr.* [interaktyvus]. 2001, 21, 381-406 [žiūrėta 2015-11-20]. Prieiga per doi:[10.1146/annurev.nutr.21.1.381](https://doi.org/10.1146/annurev.nutr.21.1.381)
23. ASIF, M. Phytochemical study of polyphenols in *Perilla Frutescens* as an antioxidant, *Avicenna J Phytomed*, 2012, 2(4), 169-178.
24. MUNIN, A., F. EDWARDS-LEVY. Encapsulation of Natural Polyphenolic Compounds; a Review. *Pharmaceutics* [interaktyvus]. 2011, 3, 793-829406 [žiūrėta 2015-11-22]. Prieiga per doi:[10.3390/pharmaceutics3040793](https://doi.org/10.3390/pharmaceutics3040793).
25. BELTRAN, J. L., N. SANLI, G. FONRODONA, D. BARRÓN, G. ÖZKAN, J. BARBOSA. Spectrophotometric, potentiometric and chromatographic pKa values of polyphenolic acids in water and acetonitrile–water media. *Analytica Chimica Acta* [interaktyvus]. 2003, 484, 253-264 [žiūrėta 2015-11-05]. Prieiga per doi:[10.1016/S0003-2670\(03\)00334-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00334-9).
26. ERDEMGIL, F. Z., S. SANLI, N. SANLI, G. ÖZKAN, J. BARBOSA, J. GUITERAS, J. L. BELTRAN Determination of pKa values of some hydroxylated benzoic acids in methanol–water binary mixtures by LC methodology and potentiometry. *Talanta* [interaktyvus]. 2007, 72, 489-496 [žiūrėta 2015-11-08]. Prieiga per doi:[10.1016/j.talanta.2006.11.007](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.11.007).
27. FUKUMOTO, L. R., G. MAZZA. Assessing antioxidant and prooxidant activities of phenolic Compounds. *J. Agric. Food Chem.* [interaktyvus]. 2000, 48, 3597-3604 [žiūrėta 2015-11-08]. Prieiga per doi:[10.1021/jf000220w](https://doi.org/10.1021/jf000220w).
28. DEWICK, P. M. Medicinal natural products: a biosynthetic approach; New York: John Wiley & Sons, 2009. ISBN 978-0-470-74167-2.
29. CUVELIER, M. E., H. RICHARD, C. BERSET. Comparison of the antioxidative activity of some acid-phenols: Structure-activity relationships. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 1992, 56, 324-325, ISSN 0916-8451.
30. PINHO, E., M. GROOTVELD, G. SOARES, M. HENRIQUES. Cyclodextrins as encapsulation agents for plant bioactive compounds. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2014, 101, 121-135 [žiūrėta 2015-11-25]. Prieiga per doi:[10.1016/j.carbpol.2013.08.078](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.078).

31. CROZIER, A., I. B. JAGANATH, M. N. CLIFFORD. Dietary phenolics: Chemistry, bioavailability and effects on health. *Natural Product Reports* [interaktyvus]. 2009, 26 (8), 1001-1043 [žiūrėta 2015-12-05]. Prieiga per doi:[10.1039/B802662A](https://doi.org/10.1039/B802662A).
32. GUVEN, O., M. SEN, E. KARADAG, D. Saraydin. A review on the radiation synthesis of copolymeric hydrogels for adsorption and separation purposes. *Radiation Physics and Chemistry* [interaktyvus]. 1999, 56, 381-386 [žiūrėta 2016-03-05]. Prieiga per doi:[10.1016/S0969-806X\(99\)00326-6](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(99)00326-6).
33. DELVAL, F., G. CRINI, N. MORIN, J. VEBREL, S. BERTINI, G. TORRI. The sorption of several types of dye on crosslinked polysaccharides derivatives. *Dyes and Pigments* [interaktyvus]. 2002, 53, 79-92 [žiūrėta 2016-03-11]. Prieiga per doi:[10.1016/S0143-7208\(02\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00004-9).
34. NECHWATAL, A., M. NIKOLAI, K. P. MIECK. Use of absorbers based on starch for the effluent treatment of dyeing liquors. *Starch/Stärke* [interaktyvus]. 1999, 51, 286-293 [žiūrėta 2016-02-12]. Prieiga per doi:[10.1002/\(SICI\)1521-379X\(199909\)51:8/9<286::AID-STAR286>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-379X(199909)51:8/9<286::AID-STAR286>3.0.CO;2-7).
35. KLIMAVIČIŪTĖ, R., A. RIAUKA, A. ŽEMAITAITIS. The binding of anionic dyes by cross-linked cationic starches. *Journal of Polymer Research* [interaktyvus]. 2007, 14, 67-73 [žiūrėta 2016-04-2]. Prieiga per doi:[10.1007/s10965-006-9082-6](https://doi.org/10.1007/s10965-006-9082-6).
36. CHAN, W. C., S. P. Yang. Adsorption of BTX compounds from aqueous solutions by water-insoluble starch. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* [interaktyvus]. 2003, 251, 107-116 [žiūrėta 2016-04-12]. Prieiga per doi:[10.1002/apmc.1997.052510110](https://doi.org/10.1002/apmc.1997.052510110).
37. CHAN, W. Using a water-insoluble amphoteric starch to simultaneously adsorb heavy metal ions/phenol from solutions. *Polymer International* [interaktyvus]. 1995, 38, 319-323 [žiūrėta 2016-04-20]. Prieiga per doi:[10.1002/pi.1995.210380402](https://doi.org/10.1002/pi.1995.210380402).
38. XU, S. M., S. ZHANG, R. LU, J. Z. YANG, C. X. J. CUI. Study on adsorption behavior between Cr(VI) and crosslinked amphoteric starch. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. 2003, 89, 263-267 [žiūrėta 2016-04-20]. Prieiga per doi:[10.1002/app.12182](https://doi.org/10.1002/app.12182).
39. CHANG, W. C., J. C. Ferng. Mass transport process for the adsorption of Cr(VI) onto water-insoluble cationic starch synthetic polymers in aqueous systems. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. 1999, 71, 2409-2418 [žiūrėta 2016-04-20]. Prieiga per doi:[10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990404\)71:14<2409::AID-APP13>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990404)71:14<2409::AID-APP13>3.0.CO;2-1).
40. ŠIDLAUSKIENĖ, D., R. KLIMAVIČIŪTĖ, A. ŽEMAITAITIS. Adsorption of hexavalent chromium on cationic starches with different degree of crosslinking. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, 107 (6), 3469-3475. ISSN 0021-8995.

41. KLIMAVIČIŪTĖ, R., J. BENDORAITIENĖ., R. RUTKAITĖ, A. ŽEMAITAITIS. Adsorption of hexavalent chromium on cationic cross-linked starches of different botanic origins. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, 181, 624-632. ISSN 0304-3894.
42. KLIMAVIČIŪTĖ, R., J. BENDORAITIENĖ., R. RUTKAITĖ, P. P. DANILOVAS. Adsorption of iodine on cationic cross-linked starches. *Chemija*. 2011, 22 (4), 188-196. ISSN 0235-7216.
43. KLIMAVIČIŪTĖ, R., J. BENDORAITIENĖ., R. RUTKAITĖ, J. ŠIUGŽDAITĖ A. ŽEMAITAITIS. Preparation, stability and antimicrobial activity of cationic cross-linked starch-iodine complexes. *International Journal of Biological Micromolecules*. 2012, 51 (5), 800-807. ISSN 0141-8130.
44. GIMBERT, F., N. MORIN-CRINI, F. RENAULT, P. M. BADOT, G. CRINI. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. 2008, 157, 34-46 [žiūrėta 2016-04-20]. Prieiga per doi:[10.1016/j.jhazmat.2007.12.072](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.072).
45. FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. *Phys. Chem*. 1906, 57, 384-410.
46. HAMDAROU, O., E. NAFFRECHOUX. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. 2007, 147, 381-394 [žiūrėta 2016-04-20]. Prieiga per doi:[10.1016/j.jhazmat.2007.01.021](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021).
47. DUBININ, M. M. Modern theory of voluminal filling of micropores of carbon adsorbent. *Izvestija Akademii Nauk SSSR, Chimija*, 1991, 1, 9-30.
48. HELFFERICH, F. Ion exchange. New York: McGraw Hill, 1962, 166.
49. KABIR, F., S. KATAYAMA, N. TANJI, S. NAKAMURA. Antimicrobial effects of chlorogenic acid and related compounds. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry* [interaktyvus]. 2014, 57 (3), 359-365 [žiūrėta 2016-04-30]. Prieiga per doi:[10.1007/s13765-014-4056-6](https://doi.org/10.1007/s13765-014-4056-6).